

PTO 99-5233

CY=JP DATE=19950127 KIND=A
PN=07-025946

PROPYLENE POLYMERS
[Puopiren Jugotai]

Tetsunori Shinosaki, et al.

UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE
Washington, D. C. September 1999

Translated by: FLS, Inc.

PUBLICATION COUNTRY	(10):	JP
DOCUMENT NUMBER	(11):	07025946
DOCUMENT KIND	(12):	A
	(13):	PUBLISHED UNEXAMINED APPLICATION (Kokai)
PUBLICATION DATE	(43):	19950127
PUBLICATION DATE	(45):	
APPLICATION NUMBER	(21):	05175752
APPLICATION DATE	(22):	19930715
ADDITION TO	(61):	
INTERNATIONAL CLASSIFICATION	(51):	C08F 110/06, 4/654
DOMESTIC CLASSIFICATION	(52):	
PRIORITY COUNTRY	(33):	
PRIORITY NUMBER	(31):	
PRIORITY DATE	(32):	
INVENTORS	(72):	SHINOSAKI, TETSUNORI; KAWAKITA, KAZUMITSU; KIOKA, MAMORU
APPLICANT	(71):	MITSUI PETROCHEMICAL INDUSTRIES, LTD.
TITLE	(54):	PROPYLENE POLYMERS
FOREIGN TITLE	[54A]:	Puopiren Jugotai

[Claims]

/2*

[Claim 1]

Propylene polymers characterized by the fact that their melt flow rate (MFR) at 230°C under a 2.16 kg load is in the range of 0.1 to 500 g/10 minutes,

the value of the $[M_5]$ isostatic index of the component insoluble in boiling heptane is in the range of 0.970 to 0.995, said value being determined by the following equation (1) using the absorption intensities of Pmmmm and PW found in ^{13}C -NMR spectrum, the value of the $[M_3]$ isotactic index of the component insoluble in boiling heptane is in the range of 0.0020 to 0.0050, said value being determined by the following equation (2) using the absorption intensities of Pmmrm, Pmrmr, Pmrrr, Prmrr, Prmmr, Prrrr, and Pw found in ^{13}C -NMR spectrum, and the component insoluble in boiling heptane has a crystallinity of 60 % or higher:

[Equation 1]

$$[M_5] = [Pmmmm] / [Pw] \quad \dots(1)$$

(wherein

[Pmmmm] is the absorption intensity derived from the methyl groups on the third propylene unit in five-propylene-unit sequences wherein five propylene units are isotactically bonded in series, and

[Pw] is the absorption intensity derived from the methyl groups of propylene units)

[Equation 2]

$$[M_3] = ([Pmmrm] + [Pmrmr] + [Pmrrr] + [Prmrr] + [Prmmr] + [Prrrr]) / [Pw] \times \frac{1}{3} \quad \dots(2)$$

(wherein,

[Pmmrm] is the absorption intensity derived from the methyl groups on the third unit in five-propylene-unit chains that have a structure given by $\downarrow \downarrow \downarrow \downarrow \downarrow$ where a propylene unit is represented by \downarrow ,

*Number in the margin indicates pagination in the foreign text.

[Pmr_{mr}] is the absorption intensity derived from the methyl groups on the third unit in five-propylene-unit chains that have a structure given by $\text{J} \text{J} \text{J} \text{J} \text{J}$ where a propylene unit is represented by J,

[Pmr_{rr}] is the absorption intensity derived from the methyl groups on the third unit in five-propylene-unit chains that have a structure given by $\text{J} \text{J} \text{J} \text{J} \text{J}$ where a propylene unit is represented by J,

[Prm_{rr}] is the absorption intensity derived from the methyl groups on the third unit in five-propylene-unit chains that have a structure given by $\text{J} \text{J} \text{J} \text{J} \text{J}$ where a propylene unit is represented by J,

[Prmm_r] is the absorption intensity derived from the methyl groups on the third unit in five-propylene-unit chains that have a structure given by $\text{J} \text{J} \text{J} \text{J} \text{J}$ where a propylene unit is represented by J,

[Pr_{rrrr}] is the absorption intensity derived from the methyl groups on the third unit in five-propylene-unit chains that have a structure given by $\text{J} \text{J} \text{J} \text{J} \text{J}$ where a propylene unit is represented by J, and

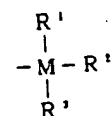
[Pw] is the absorption intensity derived from the methyl groups

of the propylene units).

[Claim 2]

Propylene polymers stated in Claim 1 that contain a polymer comprised of a structural unit derived from a compound given by the following formula (i) or (ii) in a quantity that ranges from 10 to 10000 ppm:

[Chem. 1] $\text{H}_2\text{C} = \text{CH}-\text{X} \dots$ (i) $\text{H}_2\text{C} = \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{X} \dots$ (ii)



(wherein X is a cycloalkyl group, aryl group, or in which M is a carbon or silicon atom; R¹ and R² are hydrocarbon groups; and R³ is a hydrogen atom or hydrocarbon group).

[Detailed Explanation of the Invention]

[0001] [Field of Industrial Application]

The present invention pertains to propylene polymers. More specifically, it pertains to propylene polymers that have components insoluble in boiling heptane with high crystallinity,

that are highly isotactic, and that have extremely long meso chains (propylene unit chains in which the α -methyl carbon atoms face the same direction).

[0002] [Background of the Invention]

It is a well-known fact that polyolefins, such as crystalline polypropylenes, can be obtained by polymerizing olefins using what is called the Ziegler-Natta catalyst, which is comprised of a compound containing a transition metal of Group IV to VI of the periodic table and an organometallic compound containing a metal of Group I to III. Researches are being conducted to find a method for obtaining highly isotactic crystalline polyolefins at a high rate of polymerization activity, using this type of catalyst.

[0003]

It is disclosed in, for example, Japanese Patent Published Unexamined Application No. 61-209207, Japanese Patent Published Unexamined Application No. 62-104810, Japanese Patent Published Unexamined Application No. 62-104811, Japanese Patent Published Unexamined Application No. 62-104812, Japanese Patent Published Unexamined Application No. 62-104813, Japanese Patent Published Unexamined Application No. 1-311106, Japanese Patent Published Unexamined Application No. 1-318011, Japanese Patent Published Unexamined Application No. 2-166104, etc., that highly isotactic crystalline polyolefins can be obtained at a high rate of polymerization activity if olefins are polymerized using a catalyst formed from a titanium-containing solid catalyst component that contains titanium, magnesium, halogen, and electron donor, from an organoaluminium compound, and from an electron donor.

[0004]

The present applicant has already presented a large number of proposals regarding olefin polymerization catalysts and olefin polymerization methods that make it possible to obtain highly isotactic crystalline polyolefins at a high rate of polymerization activity (for example, in Japanese Patent Published Unexamined Application No. 50-108385, Japanese Patent Published Unexamined Application No. 50-126590, Japanese Patent Published Unexamined Application No. 51-20297, Japanese Patent Published Unexamined Application No. 51-28189, Japanese Patent Published Unexamined Application No. 51-64586, Japanese Patent Published Unexamined Application No. 51-92885, Japanese Patent Published Unexamined Application No. 51-136625, Japanese Patent Published Unexamined Application No. 52-87489, Japanese Patent Published Unexamined Application No. 52-100596, Japanese Patent Published Unexamined Application No. 52-147688, Japanese Patent Published Unexamined Application No. 52-104593, Japanese Patent

Published Unexamined Application No. 53-2580, Japanese Patent
 Published Unexamined Application No. 53-40093, Japanese Patent
 Published Unexamined Application No. 53-40094, Japanese Patent
 Published Unexamined Application No. 53-43094, Japanese Patent
 Published Unexamined Application No. 55-135102, Japanese Patent
 Published Unexamined Application No. 55-135103, Japanese Patent
 Published Unexamined Application No. 55-152710, Japanese Patent
 Published Unexamined Application No. 56-811, Japanese Patent
 Published Unexamined Application No. 56-11908, Japanese Patent
 Published Unexamined Application No. 56-18606, Japanese Patent
 Published Unexamined Application No. 58-83006, Japanese Patent
 Published Unexamined Application No. 58-138705, Japanese Patent
 Published Unexamined Application No. 58-138706, Japanese Patent
 Published Unexamined Application No. 58-138707, Japanese Patent
 Published Unexamined Application No. 58-138708, Japanese Patent
 Published Unexamined Application No. 58-138709, Japanese Patent
 Published Unexamined Application No. 58-138710, Japanese Patent
 Published Unexamined Application No. 58-138715, Japanese Patent
 Published Unexamined Application No. 58-138720, Japanese Patent
 Published Unexamined Application No. 58-138721, Japanese Patent
 Published Unexamined Application No. 58-215408, Japanese Patent
 Published Unexamined Application No. 59-47210, Japanese Patent
 Published Unexamined Application No. 59-117508, Japanese Patent
 Published Unexamined Application No. 59-117509, Japanese Patent
 Published Unexamined Application No. 59-207904, Japanese Patent
 Published Unexamined Application No. 59-206410, Japanese Patent
 Published Unexamined Application No. 59-206408, Japanese Patent
 Published Unexamined Application No. 59-206407, Japanese Patent
 Published Unexamined Application No. 61-69815, Japanese Patent
 Published Unexamined Application No. 61-69821, Japanese Patent
 Published Unexamined Application No. 61-69822, Japanese Patent
 Published Unexamined Application No. 61-69823, Japanese Patent
 Published Unexamined Application No. 63-22806, Japanese Patent
 Published Unexamined Application No. 63-95208, Japanese Patent
 Published Unexamined Application No. 63-199702, Japanese Patent
 Published Unexamined Application No. 63-199703, Japanese Patent
 Published Unexamined Application No. 63-202603, Japanese Patent
 Published Unexamined Application No. 63-202604, Japanese Patent
 Published Unexamined Application No. 63-223008, Japanese Patent
 Published Unexamined Application No. 63-223009, Japanese Patent
 Published Unexamined Application No. 63-264609, Japanese Patent
 Published Unexamined Application No. 64-87610, Japanese Patent
 Published Unexamined Application No. 64-156305, Japanese Patent
 Published Unexamined Application No. 2-77407, Japanese Patent
 Published Unexamined Application No. 2-84404, Japanese Patent
 Published Unexamined Application No. 2-229807, Japanese Patent
 Published Unexamined Application No. 2-229806, Japanese Patent
 Published Unexamined Application No. 2-229805, etc.). Because
 crystalline polypropylenes have high rigidity and usually have
 high heat distortion temperature, melting point, and
 crystallizing temperature, they exhibit excellent heat
 resistance, a high rate of crystallization, high transparency,

and the like excellent qualities. For these reasons, they are preferably used for various applications, such as containers, films, etc. Because polypropylenes obtain higher rigidity and heat resistance when their crystallinity is increased, polypropylenes with higher crystallinity can be used for applications that require higher rigidity and heat resistance. When they are used for conventional applications, they make it possible to reduce the thickness of the resulting products or to reduce the quantity of fillers, such as talc, etc., thus realizing weight reduction.

[0005]

Heretofore, a method that incorporates nucleating agents has been used to increase the crystallinity of crystalline polypropylenes. However, prior-art crystalline polypropylenes have an isotactic pentad value of 90 to 95 % or thereabouts according to NMR measurement; therefore, their rigidity, heat resistance, etc., can be improved only to a certain extent. Therefore, there have been demands for crystalline polypropylenes that have an extremely high isotactic pentad value, that is to say, crystalline polypropylenes with extremely high stereo regularity.

[0006]

Furthermore, because films formed from prior-art crystalline polypropylenes do not necessarily have satisfactory moisture resistance, there are demands for crystalline polypropylenes that have excellent moisture resistance as well as excellent rigidity, heat resistance, and so forth.

/5

[0007] [Objective of the Invention]

The present invention intends to provide propylene polymers that have excellent rigidity and heat resistance as well as excellent moisture resistance.

[0008] [Summary of the Invention]

The propylene polymers of the present invention are characterized by the fact that their melt flow rate (MFR) at 230°C under a 2.16 kg load is in the range of 0.1 to 500 g/10 minutes, the value of the $[M_5]$ isotactic index of the component insoluble in boiling heptane is in the range of 0.970 to 0.995, said value being determined by the following equation (1) using the absorption intensities of Pmmmm and PW found in ^{13}C -NMR spectrum, the value of the $[M_3]$ isotactic index of the component insoluble in boiling heptane is in the range of 0.0020 to 0.0050, said value being determined by the following equation (2) using the absorption intensities of Pmmrm, Pmrmr, Pmrrr, Prmrr, Prmmr, Prrrr, and Pw found in ^{13}C -NMR spectrum, and

the component insoluble in boiling heptane has a crystallinity of 60 % or higher.

[0009]

[Equation 3]

$$[M_5] = [Pmmmm] / [Pw] \quad \dots(1)$$

(wherein

[Pmmmm] is the absorption intensity derived from the methyl groups on the third propylene unit in five-propylene-unit sequences wherein five propylene units are isotactically bonded in series, and
[Pw] is the absorption intensity derived from the methyl groups of propylene units).

[0011] [Equation 4]

$$[M_3] = ([Pmmrm] + [Pmrmr] + [Pmrrr] + [Prmrr] + [Prmmr] + [Prrrr]) / [Pw] \quad \dots(2) \quad \underline{16}$$

(wherein,

[Pmmrm] is the absorption intensity derived from the methyl groups on the third unit in five-propylene-unit chains that have a structure given by JJJJ where a propylene unit is represented by J,

[Pmrmr] is the absorption intensity derived from the methyl groups on the third unit in five-propylene-unit chains that have a structure given by JJJJ where a propylene unit is represented by J,

[Pmrrr] is the absorption intensity derived from the methyl groups on the third unit in five-propylene-unit chains that have a structure given by JJJJ where a propylene unit is represented by J,

[Prmrr] is the absorption intensity derived from the methyl groups on the third unit in five-propylene-unit chains that have a structure given by JJJJ where a propylene unit is represented by J,

[Prmmr] is the absorption intensity derived from the methyl groups on the third unit in five-propylene-unit chains that have a structure given by JJJJ where a propylene unit is represented by J,

[Prrrr] is the absorption intensity derived from the methyl groups on the third unit in five-propylene-unit chains that have a structure given by $\text{---}\text{CH}_2\text{---CH(CH}_3\text{)---CH}_2\text{---}$ where a propylene unit is represented by $\text{---}\text{CH}_2\text{---CH(CH}_3\text{)---}$, and

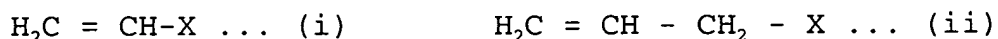
[Pw] is the absorption intensity derived from the methyl groups

of the propylene units).

[0012]

Preferably, propylene polymers pertaining to the present invention contain a polymer comprised of a structural unit derived from a compound given by the following formula (i) or (ii) in a quantity that ranges from 10 to 10000 ppm:

[0013] [Chem. 2]



17

(wherein X is a cycloalkyl group, aryl group, or $\begin{array}{c} \text{R}^1 \\ | \\ -\text{M}-\text{R}^2 \\ | \\ \text{R}^2 \end{array}$,

in which M is a carbon or silicon atom; R^1 and R^2 are hydrocarbon groups; and R^3 is a hydrogen atom or hydrocarbon group).

[0014] [Detailed Explanation of the Invention]

The following explains the propylene polymers pertaining to the present invention in detail. In the present invention, the meaning of the term "polymerization" is not limited to "homopolymerization" but may include "copolymerization". Likewise, the meaning of the term "polymer" is not limited to "homopolymer" but may include "copolymer".

[0015]

The propylene polymers of the present invention are homopolymers of propylene. It is preferable for these propylene polymers to have their melt flow rate (MFR) at 230°C under a load of 2.16 kg in the range of 0.1 to 500 g/10 minutes, better yet, in the range of 0.2 to 300 g/10 minutes.

[0016]

Melt flow rates (MFR) are measured according to ASTM D1238-65T under the conditions of 230°C and a load of 2.16 kg. A propylene polymer of the present invention has a component

insoluble in boiling heptane whose $[M_5]$ isotactic index is in the range of 0.970 to 0.995, preferably, 0.980 to 0.995, better yet, in the range of 0.982 to 0.995, said index being determined by the following equation (1) using the absorption intensities of Pmmmm and Pw found in ^{13}C -NMR spectrum.

[0017] [Equation 5]

$$[M_5] = [\text{Pmmmm}] / [\text{Pw}] \quad \dots (1)$$

[0018] (In the equation,

[Pmmmm] is the absorption intensity derived from the methyl groups on the third propylene unit in five-propylene-unit sequences wherein five propylene units are isotactically bonded in series, and

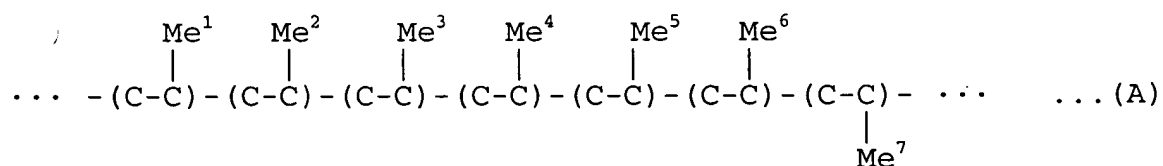
[Pw] is the absorption intensity derived from the methyl groups of propylene units.)

The following explains in detail the $[M_5]$ isotactic index used for evaluating the stereo regularity of the boiling-heptane-insoluble component of a propylene polymer of the present invention.

[0019]

A propylene homopolymer can be represented, for example, by the following formula (A).

[0020] [Chem. 3]



When a five-propylene-unit chain is represented by JmJmJmJmJ ,

symbolizing a propylene unit $-(\text{C}-\text{C})-$ by J, JJ by m (meso), and JJ by r (racemo), and

[0021]

when Pmmmm is supposed to be the absorption intensity in ^{13}C -NMR spectrum derived from the methyl groups (for example, Me^3 , Me^4) on the third unit of the five-propylene-unit chain represented as shown in the foregoing and Pw is supposed to be the absorption intensity derived from all the methyl groups (for example, Me^1 , Me^2 , Me^3 , ...) of propylene units, the stereo

regularity of the polymer represented by the aforesaid formula (A) can be determined based upon the ratio of Pmmmm to Pw, that is to say, based upon the value $[M_5]$ found by the aforesaid equation (1).

[0022]

Therefore, the stereo regularity of the component insoluble in boiling heptane of the propylene polymers of the present invention can be determined by the value of isotactic index $[M_5]$ given by the aforesaid equation (1), using the Pmmmm and Pw absorption intensities found in the ^{13}C -NMR spectrum of said insoluble component.

/8

[0023]

The propylene polymers of the present invention have the value of the $[M_5]$ isotactic index of their insoluble-in-boiling-heptane component given by the aforesaid equation (1) in the range of 0.970 to 0.995 and also have the value of the $[M_3]$ isotactic index of the component insoluble in boiling heptane given by the following equation (2), using the Pmmrm, Pmrmr, Pmrrr, Prmrr, Prrrr, and Pw absorption intensities found in the ^{13}C -NMR spectrum of the component insoluble in boiling heptane in the range of 0.0020 to 0.0050, preferably, in the range of 0.0023 to 0.0045, better yet, in the range of 0.0025 to 0.0040.

[0024] [Equation 6]

$$\frac{[M_3]}{[Pw]} = \frac{([Pmmrm] + [Pmrmr] + [Pmrrr] + [Prmrr] + [Prrrr])}{\dots} \quad (2)$$

(wherein,

[Pmmrm] is the absorption intensity derived from the methyl groups on the third unit in five-propylene-unit chains that have a structure given by JJJ_{11} where a propylene unit is represented by J,

[Pmrmr] is the absorption intensity derived from the methyl groups on the third unit in five-propylene-unit chains that have a structure given by JJ_{11}J where a propylene unit is represented by J,

[Pmrrr] is the absorption intensity derived from the methyl groups on the third unit in five-propylene-unit chains that have a structure given by JJ_{11}J_1 where a propylene unit is represented by J,

[Prmrr] is the absorption intensity derived from the methyl groups on the third unit in five-propylene-unit chains that have a structure given by $\sim \text{CH}_3 \sim \text{CH}_2 \sim \text{CH}_3 \sim$ where a propylene unit is represented by \sim ,

[Prmmr] is the absorption intensity derived from the methyl groups on the third unit in five-propylene-unit chains that have a structure given by $\sim \text{CH}_3 \sim \text{CH}_2 \sim \text{CH}_2 \sim$ where a propylene unit is represented by \sim ,

[Prrrr] is the absorption intensity derived from the methyl groups on the third unit in five-propylene-unit chains that have a structure given by $\sim \text{CH}_2 \sim \text{CH}_3 \sim \text{CH}_3 \sim$ where a propylene unit is represented by \sim , and

[Pw] is the absorption intensity derived from the methyl groups

of the propylene units).

[0025]

[Pmmrm], [Pmrmr], [Pmrrr], [Prmrr], [Prmmr], and [Prrrr] in the aforesaid equation (2) indicate the absorption intensities derived from the third methyl group in five-propylene-unit chains that have structures in which three methyl groups among the methyl groups of five consecutive propylene units in a propylene-unit chain face the same direction while the other two face the opposite direction (said structures sometimes being referred to as the " M_3 structures" in the following). That is, the value of the $[M_3]$ isotactic index found by the aforesaid equation (2) indicates the ratio of the M_3 structures in a chain of propylene units. 19

[0026]

The value of the $[M_3]$ isotactic index of the insoluble-in-boiling-heptane component of the propylene polymers of the present invention that is found by the aforesaid equation (1) is in the range of 0.970 to 0.995, and the value of the $[M_3]$ isotactic index of the insoluble-in-boiling-heptane component that is found by the aforesaid equation (2) is in the range of 0.0020 to 0.0050. These indicate that the polymers have extremely long meso chains (propylene unit chains in which α -methyl carbon atoms face one and the same direction).

[0027]

Generally speaking, polypropylenes with smaller $[M_3]$ isotactic indexes have longer meso chains. However, when a polypropylene has an extremely large $[M_3]$ isotactic index and also an extremely small $[M_3]$ isotactic index, a polypropylene

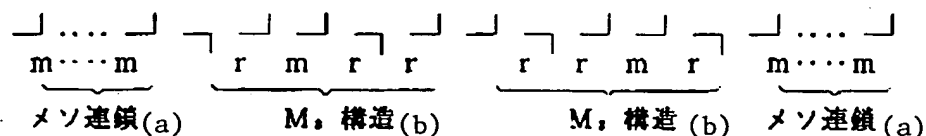
with a larger $[M_3]$ isotactic index has longer meso chains in some cases if its $[M_5]$ isotactic index is approximately the same.

[0028]

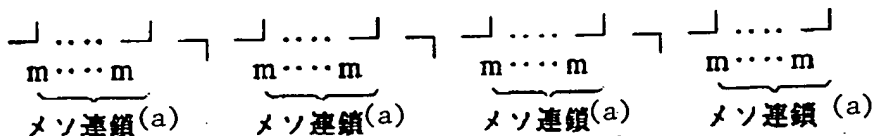
For example, when a polypropylene that has structure (A) and a polypropylene that has structure (B) shown in the following are compared, the polypropylene represented by structure (A), which has M_3 structures, has a longer meso chain compared with the polypropylene represented by structure (B), which does not have M_3 structures. (It is assumed here that the following structure (A) and structure (B) both consist of 1003 propylene units.)

[0029] [Chem.4]

Structure (A)



Structure (B)



Key: a) meso chain; b) M_3 structure.

[0030]

The value of the $[M_5]$ isotactic index of the polypropylene represented by the aforesaid structure (A) is 0.986, while the value of the $[M_5]$ isotactic index of the polypropylene represented by the aforesaid structure (B) is 0.985; thus, the values of the $[M_5]$ isotactic index of the polypropylene represented by structure (A) and the polypropylene represented by structure (B) are approximately the same. However, the polypropylene represented by structure (A), which has M_3 structures, has 497 propylene units on average that are included in the meso chains, while the polypropylene represented by structure (B), which does not have M_3 structures, has 250 propylene units on average that are included in the meso chains. In other words, because polypropylenes with an extremely large $[M_5]$ isotactic index value have an extremely small ratio of the structures indicated by r (racemo) in a propylene unit chain, polypropylenes in which the structures indicated by r (racemo) are present in a concentrated manner (polypropylenes that have M_3

structures) have longer meso chains than polypropylenes in which the structures indicated by r (racemo) are present in a dispersed manner (polypropylenes that do not have M₃ structure).

[0031]

The propylene polymers of the present invention are highly crystalline polypropylenes that have M₃ structures, such as those shown in the aforesaid structure (A) and have an insoluble-in-boiling-heptane component whose [M₅] isotactic index value is in the range of 0.970 to 0.995 and whose [M₃] isotactic index value is in the range of 0.0020 to 0.0050. For some unknown reasons, the propylene polymers of the present invention having these properties have higher rigidity, heat resistance, and moisture resistance compared with the prior-art highly crystalline polypropylenes.

[0032]

If the value of the [M₃] isotactic index of the component insoluble in boiling heptane deviates from the range of 0.0020 to 0.0050, the aforesaid characteristics decrease in some cases. In the present invention, the component insoluble in boiling heptane of the propylene polymers is formulated as follows. In a 1-liter flask equipped with a stirrer are placed 3 g of a polymer sample, 20 mg of 2,6-di-tert-butyl-4-methyl phenol, and 500 ml of n-decane, and the mixture is heated in an oil bath at 145°C to dissolve the polymer sample. After the polymer sample is dissolved, the resulting solution is cooled to room temperature over a period of approximately 8 hours, after which it is kept for 8 hours in a water bath of 23°C so as to precipitate a polymer. The resulting n-decane suspension that contains the precipitated polymer (23°C decane insoluble component) is separated by filtration through a G-4 (or G-2) glass filter and dried under reduced pressure. Thereafter, 1.5 g of the polymer thus dried is extracted with heptane by a Soxhlet extractor over a period of 6 hours or longer. Thus, a component insoluble in boiling heptane is obtained as the extraction residue. The amount of the boiling-heptane-insoluble component of the propylene polymers pertaining to the present invention is usually 80 % or more by weight, preferably 90 % or more by weight, better yet, 94 % or more by weight, but the ideal range is 95 % or more by weight, better yet, 96 % by weight. The aforesaid content of the component insoluble in boiling heptane is calculated with the assumption that the component soluble in 23° decane is also soluble in boiling heptane.

/10

[0033]

The following gives an example method for taking an NMR measurement from the boiling-heptane-insoluble component of a propylene polymer in the present invention. 0.35 g of said

insoluble component is heated and dissolved in 2.0 ml of hexachlorobutadiene. After this solution is filtered with a glass filter (G2), 0.5 ml of deuterated benzene is added to it, and it is then placed in an NMR tube having an inner diameter of 10 mm. Using an NMR measuring instrument, Model GX-500, a product of Nippon Electronic Co., ^{13}C -NMR measurements are taken at 120°C . The number of integrations is set to 10,000 times or more. The values of $[\text{M}_5]$ and $[\text{M}_3]$ isotactic indexes are calculated from the peak intensity of each structure or the sum of the peak intensities obtained by the aforesaid measurements.

[0034]

The crystallinity of the boiling-heptane-insoluble component of the propylene polymers of the present invention is 60 % or higher, preferably 65 % or higher, better yet, 70 % or higher.

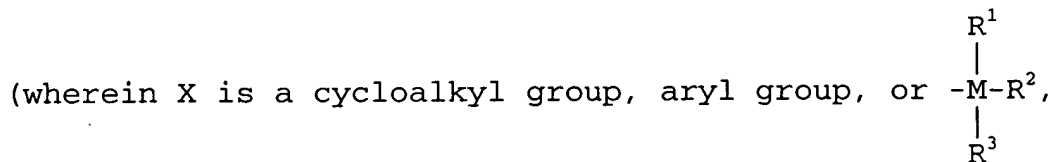
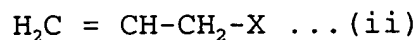
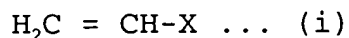
[0035]

Crystallinity is measured as follows. A sample is formed into a square plate having a thickness of 1 mm with a pressure-molding machine set to 180°C , and the plate is cooled with water immediately, thereby obtaining a pressed sheet. This pressed sheet is measured for crystallinity with a Rotor Flex RU 300 measuring instrument (output=50 kV, 250 mA), a product of Rigaku Denki Co. A transmission method is employed as the measurement method here, and the measurement is taken while the sample is rotated.

[0036]

It is desirable that the propylene polymers of the present invention contain a polymer comprised of a structural unit derived from the following formula (i) or (ii) in a quantity that ranges from 10 to 10000 ppm, preferably 100 to 5000 ppm.

[0037] [Chem. 5]



in which M is a carbon or silicon atom; R^1 and R^2 are hydrocarbon groups; and R^3 is a hydrogen atom or hydrocarbon group).

[0038]

The cycloalkyl group represented by X in the aforesaid formula (i) includes a cyclopentyl group, cyclohexyl group,

cycloheptyl group, etc. The aryl group includes a phenyl group, tolyl group, xylyl group, naphthyl group, etc.

[0039]

The hydrocarbon groups represented by R^1 , R^2 , and R^3 in the aforesaid formula (i) or (ii) include alkyl groups, such as methyl groups, ethyl groups, propyl groups, butyl group, etc., aryl groups, such as phenyl groups, naphthyl groups, etc.; norbornyl groups, etc. Furthermore, the hydrocarbon groups represented by R^1 , R^2 , and R^3 may contain silicon atoms or halogen atoms.

[0040]

Some concrete examples of the compounds represented by the aforesaid formula (i) or (ii) include 3-methyl-1-butene, 3-methyl-1-pentene, 3-ethyl-1-pentene, 4-methyl-1-pentene, 4-methyl-1-hexene, 4,4-dimethyl-1-hexene, 4,4-dimethyl-pentene, 4-ethyl-1-hexene, 3-ethyl-1-hexene, allyl naphthalene, allyl norbornane, styrene, dimethyl styrenes, vinyl naphthalates, allyl toluenes, allyl benzene, vinyl cyclohexane, vinyl cyclopentane, vinyl cycloheptane, allyl trialkylsilanes, etc. Among these, it is preferable for the propylene polymers to contain 3-methyl-1-butene, 3-methyl-1-pentene, 3-ethyl-1-hexene, vinyl cyclohexane, allyl trimethyl silane, dimethyl styrene, etc., of which 3-methyl-1-butene, vinyl cyclohexane, and allyl trimethyl silane are more desirable, but it is best to contain 3-methyl-1-butene.

[0041]

The propylene polymers pertaining to the present invention may contain a small amount of olefins having 20 or fewer carbon atoms that are not propylene or may contain a small amount of structural units derived from diene compounds having 4 to 20 carbon atoms.

[0042]

Even if the propylene polymers contain a small amount of monomer components other than propylene in this manner, this does not substantially affect the value of the aforesaid $[M_5]$ isotactic index and the value of the aforesaid $[M_3]$ isotactic index.

[0043]

It is preferable for the propylene polymers of the present invention to have a density in the range of 0.900 to 0.936 g/cm³, better yet, in the range of 0.910 to 0.936 g/cm³. Furthermore, the propylene polymers of the present invention have components soluble in 23°C decane in an amount of 3.0 % or less, preferably

2.5 % or less, better yet, 2.0 % or less, but the most desirable amount is 1.5 % or less.

[0044]

The 23°C-decane-soluble component of a propylene polymer is measured as follows. In a 1-liter flask equipped with a stirrer are placed 3 g of a polymer sample, 20 mg of 2,6-di tert-butyl-4-methyl phenol, and 500 ml of n-decane, and the mixture is heated in an oil bath at 145°C to dissolve the polymer sample. After the polymer sample is dissolved, the resulting solution is cooled to room temperature over a period of approximately 8 hours, after which it is kept for 8 hours in a water bath of 23°C so as to precipitate a polymer. The precipitated polymer and the n-decane suspension that contains the dissolved polymer are separated by filtration with a G-4 (or G-2) glass filter. The obtained solution is dried at 150°C under 10 mmHg until a constant weight is achieved, and this weight is measured and taken as the quantity of the polymer component that is soluble in the aforesaid mixed solvents. It is calculated in terms of a percentage of the weight of the sample polymer.

/11

[0045]

Preferably, the half-crystallization time at 135°C of the insoluble-in-boiling heptane component of the polypropylenes pertaining to the present invention is 500 seconds or less, preferably 100 seconds or less, better yet, 80 seconds or less, but the best is 70 seconds or less.

[0046]

The following procedure is used to measure the half-crystallization time at 135°C of the component insoluble in boiling heptane of the propylene polymers. Using a differential thermal analyzer manufactured by Perkin-Elmer Co., the relationship between the amount of heat generated by the crystallization of the insoluble-in-boiling heptane component of the aforesaid polymer at 135°C and the time is measured, and the time required for the generated heat to reach 50 % of the total generated heat is taken as the half-crystallization time.

[0047]

It is preferable for the difference between the melting point and crystallization temperature of the component insoluble in boiling heptane of the propylene polymers of the present invention to be 45°C or less, preferably 43°C or less, better yet, 40°C or less.

[0048]

The limiting viscosity $[\eta]$ of the propylene polymers of the present invention measured in decalin at 135°C is usually in the range of 30 to 0.001 dl/g, preferably in the range of 10 to 0.01 dl/g, better yet, in the range of 8 to 0.005 dl/g.

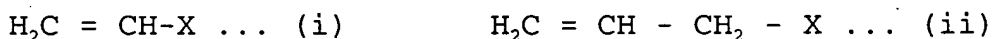
[0049]

This type of propylene polymer pertaining to the present invention can be prepared by polymerizing propylene in the presence of, for example, [Ia] an olefin polymerization catalyst that is formed from a solid titanium catalyst component (a) that contains magnesium, titanium, halogen, and an electron donor as its essential components, [II] an organometallic catalyst component (b), and [III] a silicon compound (c) represented by the following formula (iii) or a compound (d) that has two or more ether bonds between which a plurality of atoms are present:



(wherein n is 1, 2, or 3; R^a is a secondary or tertiary hydrocarbon group when n is 1, while at least one of R^a s is a secondary or tertiary hydrocarbon group when n is 2 or 3, R^a s being the same or different; R^b s are hydrocarbon groups having 1 to 4 carbon atoms, R^b s being the same or different when 4-n is 2 or 3), or preferably in the presence of an olefin polymerization catalyst that is formed from a prepolymerized catalyst component [Ib] that is obtained by prepolymerizing at least one kind of olefin selected from the olefins represented by the following formula (i) or (ii) in the presence of a solid titanium catalyst component (a) that contains magnesium, titanium, halogen, and an electron donor as its essential components and an organometallic catalyst component (b),

[0050] [Chem. 6]



(wherein X is a cycloalkyl group, aryl group, or $-M-R^2$,
$$\begin{array}{c} R^1 \\ | \\ -M-R^2 \\ | \\ R^3 \end{array}$$

in which M is a carbon or silicon atom; R^1 and R^2 are hydrocarbon groups; and R^3 is a hydrogen atom or hydrocarbon group).

[0051]

[II] an organometallic catalyst component (b), and [III] a silicon compound (c) represented by the aforesaid formula (iii) or a compound (d) that has two or more ether bonds between which

a plurality of atoms are present.

[0052]

Figures 1 and 2 illustrate the processes of formulating the olefin polymerization catalysts used in the preparation of the propylene polymers of the present invention. The following gives a detailed explanation on each component that constitutes the olefin polymerization catalysts used in the preparation of the propylene polymers pertaining to the present invention.

[0053]

The solid titanium catalyst component (a) can be obtained by bringing a magnesium compound, a titanium compound, and an electron donor, which will be discussed later, into contact with one another. Some concrete examples of the titanium compound used for formulating the solid titanium catalyst component (a) include, for example, tetravalent titanium compounds represented by the following formula:

[0054] $\text{Ti(OR)}_g\text{X}_{4-g}$

(wherein R is a hydrocarbon group, X is a halogen atom, and g is $0 \leq g \leq 4$).

The following lists some concrete examples of this type of titanium compound: titanium tetrahalides, such as TiCl_4 , TiBr_4 , TiI_4 , etc.; alkoxy titanium trihalides, such as $\text{Ti(OCH}_3\text{)Cl}_3$, $\text{Ti(OC}_2\text{H}_5\text{)Cl}_3$, $\text{Ti(On-C}_4\text{H}_9\text{)Cl}_3$, $\text{Ti(OC}_2\text{H}_5\text{)Br}_3$, $\text{Ti(O-iso-C}_4\text{H}_9\text{)Br}_3$, etc.; dialkoxy titanium dihalides, such as $\text{Ti(OCH}_3\text{)}_2\text{Cl}_2$, $\text{Ti(OC}_2\text{H}_5\text{)}_2\text{Cl}_2$, $\text{Ti(On-C}_4\text{H}_9\text{)}_2\text{Cl}_2$, $\text{Ti(OC}_2\text{H}_5\text{)}_2\text{Br}_2$, etc.; trialkoxy titanium monohalides, such as $\text{Ti(OCH}_3\text{)}_3\text{Cl}$, $\text{Ti(OC}_2\text{H}_5\text{)}_3\text{Cl}$, $\text{Ti(On-C}_4\text{H}_9\text{)}_3\text{Cl}$, $\text{Ti(OC}_2\text{H}_5\text{)}_3\text{Br}$, etc.; tetraalkoxy titaniums, such as $\text{Ti(OCH}_3\text{)}_4$, $\text{Ti(OC}_2\text{H}_5\text{)}_4$, $\text{Ti(On-C}_4\text{H}_9\text{)}_4$, $\text{Ti(O-iso-C}_4\text{H}_9\text{)}_4$, $\text{Ti(O-2-ethyl hexyl)}_4$, etc.

[0055]

Preferable among these are halogen-containing titanium compounds, better yet, titanium tetrahalides, and the most ideal is titanium tetrachloride. These titanium compounds can be used singly or in combination of two or more. Furthermore, they may be diluted with hydrocarbon compounds or halogenated hydrocarbon compounds.

[0056]

The magnesium compound used for formulating the solid titanium catalyst component (a) includes magnesium compounds with a reducing property and those without a reducing property.

[0057]

Some examples of the magnesium compounds with a reducing property include magnesium compounds that have magnesium-to-carbon bonds or magnesium-to-hydrogen bonds. Some specific examples of the magnesium compounds that have a reducing property include dimethyl magnesium, diethyl magnesium, dipropyl magnesium, dibutyl magnesium, diamyl magnesium, dihexyl magnesium, didecyl magnesium, ethyl magnesium chloride, propyl magnesium chloride, butyl magnesium chloride, hexyl magnesium chloride, amyl magnesium chloride, butyl ethoxy magnesium, ethyl butyl magnesium, butyl magnesium halide, etc. These magnesium compounds may be used singly or may be used in the form of complex compounds formed with the organometallic compounds discussed later. These magnesium compounds may be liquid or solid and may be obtained by the reaction of a metallic magnesium with a corresponding compound. Furthermore, they may be derived from metallic magnesium during the formulation of the catalyst according to the aforesaid method.

[0058]

Some specific examples of the magnesium compounds with no reducing property include magnesium halides, such as magnesium chloride, magnesium bromide, magnesium iodide, magnesium fluoride, etc.; alkoxy magnesium halides, such as methoxy magnesium chloride, ethoxy magnesium chloride, isopropoxy magnesium chloride, butoxy magnesium chloride, octoxy magnesium chloride, etc.; allyloxy magnesium halides, such as phenoxy magnesium chloride, methyl phenoxy magnesium chloride, etc.; alkoxy magnesiums, such as ethoxy magnesium, isopropoxy magnesium, butoxy magnesium, n-octoxy magnesium, 2-ethylhexoxy magnesium, etc.; allyloxy magnesiums, such as phenoxy magnesium, dimethyl phenoxy magnesium, etc.; and magnesium carboxylates, such as magnesium laurate, magnesium stearate, etc.

[0059]

These magnesium compounds with no reducing property may be those derived from the above-mentioned magnesium compounds having a reducing property or those derived during the formulation of the catalyst component. In order to derive a magnesium compound with no reducing property from a magnesium compound with a reducing property, a magnesium compound with a reducing property may be brought into contact with a halogen or a compound having active carbon-to-oxygen bonds, such as a polysiloxane compound, halogen-containing silane compound, halogen-containing aluminum compound, alcohol, ester, ketone, and aldehyde.

[0060]

In addition to the aforesaid magnesium compounds with or without a reducing property, complex compounds or composite compounds of the aforesaid magnesium compounds with other metals or mixtures of these magnesium compounds with other metallic compounds may also be employed as the magnesium compound in the present invention. Furthermore, the aforesaid magnesium compounds may be used in combination of two or more.

[0061]

Various magnesium compounds other than those mentioned in the foregoing can also be used as the magnesium compound used for formulating the solid titanium catalyst component (a), but it is desirable that this magnesium compound be present in the form of a halogen-containing magnesium compound in the resulting solid titanium catalyst component (a). Therefore, if a magnesium compound that does not contain a halogen is used, the compound is preferably brought into contact with a halogen-containing compound in the course of the catalyst formulation.

[0062]

Preferred among the magnesium compounds cited in the foregoing are the magnesium compounds that do not have a reducing property, of which the halogen-containing magnesium compounds are preferred, and magnesium chloride, alkoxy magnesium chloride, and allyloxy magnesium chloride are considered to be ideal.

[0063]

The solid titanium catalyst component (a) used in the present invention is formulated by bringing the aforesaid type of magnesium compound into contact with the titanium compound discussed before and an electron donor.

[0064]

The following lists some specific examples of the electron donor that can be used for the formulation of the solid titanium catalyst component (a): amines, such as methyl amine, ethyl amine, dimethyl amine, diethyl amine, ethylene diamine, tetramethylene diamine, hexamethylene diamine, tributyl amine, tribenzyl amine, etc.; pyrroles, such as pyrrole, methyl pyrrole, dimethyl pyrrole, etc.; pyrroline; pyrrolidine; indole; pyridines, such as pyridine, methyl pyridine, ethyl pyridine, propyl pyridine, dimethyl pyridine, ethyl methyl pyridine, trimethyl pyridine, phenyl pyridine, benzyl pyridine, pyridine chloride, etc.; nitrogen-containing cyclic compounds, such as piperidines, quinolines, isoquinolines, etc.; oxygen-containing cyclic compounds, such as tetrahydrofuran, 1,4-cineol, 1,8-

/13

cineol, pinolfuran, methylfuran, dimethylfuran, diphenylfuran, benzofuran, coumaran, phthalan, tetrahydropyran, pyran, dihydropyran, etc.; alcohols having 1 to 18 carbon atoms, such as methanol, ethanol, propanol, pentanol, hexanol, octanol, 2-ethyl hexanol, dodecanol, octadecyl alcohol, oleyl alcohol, benzyl alcohol, phenyl ethyl alcohol, cumyl alcohol, isopropyl alcohol, isopropyl benzyl alcohol, etc.; phenols with 6 to 20 carbon atoms that may have lower alkyl groups, such as phenol, cresol, xylenol, ethyl phenol, propyl phenol, nonyl phenol, cumyl phenol, naphthol, etc.; ketones with 3 to 15 carbon atoms, such as acetone, methyl ethyl ketone, methyl isobutyl ketone, acetophenone, benzophenone, acetyl acetone, benzoquinone, etc.; aldehydes with 2 to 15 carbon atoms, such as acetaldehyde, propionaldehyde, octylaldehyde, benzaldehyde, tolualdehyde, naphthaldehyde, etc.; organic esters having 2 to 30 carbon atoms, such as methyl formate, methyl acetate, ethyl acetate, vinyl acetate, propyl acetate, octyl acetate, cyclohexyl acetate, ethyl propionate, methyl butyrate, ethyl valerate, methyl chloroacetate, ethyl dichloroacetate, methyl methacrylate, ethyl crotonate, ethyl cyclohexane carboxylate, methyl benzoate, ethyl benzoate, propyl benzoate, butyl benzoate, octyl benzoate, cyclohexyl benzoate, phenyl benzoate, benzyl benzoate, methyl toluate, ethyl toluate, amyl toluate, ethyl ethylbenzoate, methyl anisate, n-butyl maleate, diisobutyl methyl malonate, di-n-hexyl cyclohexene carboxylate, diethyl nadiate, diisopropyl tetrahydrophthalate, diethyl phthalate, diisobutyl phthalate, di-n-butyl phthalate, di-2-ethyl hexyl phthalate, γ -butyrolactone, δ -valerolactone, coumarin, phthalide, ethyl carbonate, etc.; acid halides having 2 to 15 carbon atoms, such as acetyl chloride, benzoyl chloride, toluic acid chloride, anisic acid chloride, etc.; ethers having 2 to 20 carbon atoms, such as methyl ether, ethyl ether, isopropyl ether, butyl ether, amyl ether, anisole, diphenyl ether epoxy-p-methane, etc.; diethers, such as 2-isopentyl-2-isopropyl-1,3-dimethoxy propane, 2,2-isobutyl-1,3-dimethoxy propane, 2,2-isopropyl-1,3-dimethoxy propane, 2-cyclohexyl methyl-2-isopropyl-1,3-dimethoxy propane, 2,2-isopentyl-1,3-dimethoxy propane, 2-isobutyl-2-isopropyl-1,3-dimethoxy propane, 2-cyclohexyl-2-isopropyl-1,3-dimethoxy propane, 2-cyclopentyl-2-isopropyl-1,3-dimethoxy propane, 2,2-dicyclopentyl-1,3-dimethoxy propane, 1,2-bis-methoxy methyl-bicyclo-[2,2,1]-heptane, diphenyl dimethoxy silane, isopropyl-t-butyl dimethoxy silane, 2,2-diisobutyl-1,3-dimethoxy cyclohexane, 2-isopentyl-2-isopropyl-1,3-dimethoxy cyclohexane, etc.; acid amides, such as acetamide, benzamide, toluamide, etc.; nitriles, such as acetonitrile, benzonitrile, trinitrile, etc.; acid anhydrides, such as acetic anhydrides, phthalic anhydride, benzoic anhydride, etc.

[0065]

It is also possible to use the silicon compounds represented by the general formula (iii), which will be discussed later, as

the electron donor. At the time of bringing the aforesaid type of titanium compound, magnesium compound, and electron donor into contact with one another, the following carrier compounds may be used to formulate carrier-held solid titanium catalyst components (a).

[0066]

Some examples of the carrier compounds include Al_2O_3 , SiO_2 , B_2O_3 , MgO , CaO , TiO_2 , ZnO , ZnO_2 , SnO_2 , BaO , ThO , and such resins as a styrene-divinyl benzene copolymer, etc. Preferable among these carrier compounds are SiO_2 , Al_2O_3 , MgO , ZnO , ZnO_2 , etc.

[0067]

The aforesaid components may also be brought into contact in the presence of other reaction reagents, such as silicon, phosphorus, aluminum, etc. The solid titanium catalyst component (a) is formulated by bringing the titanium component, the magnesium component, and the electron donor described in the foregoing into contact with one another, wherein any one of conventionally known processes may be employed.

[0068]

Some concrete example processes for formulating the solid titanium catalyst component (a) are briefly described below.

(1) A process that is comprised of a step of bringing a solution that consists of a magnesium compound, an electron donor, and a hydrocarbon solvent into contact with an organometallic compound, thereby precipitating a solid, and of a step of bringing the solid into contact with a titanium compound, said step being carried out after the precipitation or simultaneously with the precipitation.

[0069]

(2) A process that is comprised of a step of bringing a complex composed of a magnesium compound and an electron donor into contact with an organometallic compound to react them and a subsequent step of bringing the reaction product into contact with a titanium compound.

(3) A process that brings a contact-reaction product of an inorganic carrier and an organomagnesium compound into contact with a titanium compound and preferably with an electron donor. In this process, the contact-reaction product may be subjected to a contact reaction beforehand with a halogen-containing compound and/or an organometallic compound.

/14

[0070]

(4) A process that is comprised of a step of obtaining a magnesium-compound-supporting inorganic or organic carrier from a mixture consisting of a solution that contains a magnesium compound, an electron donor, and, in some cases, a hydrocarbon solvent and consisting of an inorganic or organic carrier and a subsequent step of bringing the obtained carrier into contact with a titanium compound.

[0071]

(5) A process that brings a solution that contains a magnesium compound, a titanium compound, an electron donor, and, in some cases, a hydrocarbon solvent into contact with an inorganic or organic carrier, thereby obtaining a solid titanium catalyst component on which magnesium and titanium are supported.

[0072]

(6) A process that subjects a liquid-form organomagnesium compound to a contact reaction with a halogen-containing titanium compound. In this process, an electron donor is used at least once.

(7) A process that is comprised of a step of subjecting a liquid-form organomagnesium compound to a contact reaction with a halogen-containing compound and a subsequent step of bringing a titanium compound into contact with the reaction product. In this process, an electron donor is used at least once.

[0073]

(8) A process of bringing an alkoxy-group-containing magnesium compound into contact with a halogen-containing titanium compound. In this process, an electron donor is used at least once.

(9) A process of bringing a complex comprised of an alkoxy-group-containing magnesium compound and an electron donor into contact with a titanium compound.

[0074]

(10) A process that is comprised of a step of bringing a complex consisting of an alkoxy-group-containing magnesium compound and an electron donor into contact with an organometallic compound and of a subsequent step of bringing the reaction product into contact with a titanium compound.

(11) A process of subjecting a magnesium compound, an electron donor, and a titanium compound to a contact reaction in

any order. For this reaction, each component may be pretreated with an electron donor and/or a reaction assistant, such as an organometallic compound or a halogen-containing silicon compound. In this process, it is preferred to use the aforesaid electron donor at least once.

[0075]

(12) A process of reacting a liquid magnesium compound having no reducing property with a liquid titanium compound preferably in the presence of an electron donor, thereby precipitating a solid magnesium/titanium complex.

[0076]

(13) A process of further subjecting the reaction product obtained in the process (12) to a reaction with a titanium compound.

(14) A process of further subjecting the reaction product obtained in the process (11) or (12) to a reaction with an electron donor and a titanium compound.

[0077]

(15) A process of pulverizing a titanium compound, a magnesium compound, and preferably an electron donor, thereby obtaining a solid product, which is treated with either a halogen, halogen compound, or aromatic hydrocarbon. This process may include a step of pulverizing only a magnesium compound, a step of pulverizing a complex composed of a magnesium compound and an electron donor, or a step of pulverizing a magnesium compound and a titanium compound. Furthermore, after the pulverization step, the solid may be pretreated with a reaction assistant and then treated with a halogen and the like. Examples of the reaction assistant include organometallic compounds, halogen-containing silicon compounds, etc.

[0078]

(16) A process that is comprised of a step of pulverizing a magnesium compound and a subsequent step of subjecting the resulting product to a contact reaction with a titanium compound. In this process, it is preferable to use an electron donor or a reaction assistant in the pulverization step and/or the contact-reaction step.

[0079]

(17) A process of treating a compound obtained in one of the aforesaid processes (11) to (16) with a halogen, a halogen compound, or an aromatic hydrocarbon.

(18) A process of bringing a contact-reaction product of a metal oxide, an organomagnesium compound, and a halogen-containing compound into contact with a titanium compound and, preferably, with an electron donor.

[0080]

(19) A process of bringing a magnesium compound, such as a magnesium salt of organic acid, alkoxy magnesium, or aryloxy magnesium into contact with a titanium compound and/or a halogen-containing hydrocarbon and, preferably, with an electron donor.

[0081]

(20) A process of bringing a hydrocarbon solution that contains at least a magnesium compound and alkoxy titanium into contact with a titanium compound and/or an electron donor. In this process, it is preferable for a halogen-containing compound, such as a halogen-containing silicon compound, to be also present in the reaction system.

[0082]

(21) A process that is comprised of a step of reacting a liquid magnesium compound having no reducing property with an organometallic compound to precipitate a solid magnesium/metal (aluminum) complex and of a subsequent step of reacting the reaction product with an electron donor and a titanium compound.

[0083]

The amount of each component used for formulating the solid titanium catalyst component (a) cannot be given definitively because it varies depending on the process used. However, it can be said, for example, that, for one mole of the magnesium compound, the electron donor is used in an amount of 0.01 to 10 moles, preferably 0.1 to 5 moles, and the titanium compound is used in an amount of 0.01 to 1000 moles, preferably 0.1 to 200 moles.

[[0084]

The solid titanium catalyst component (a) obtained in this manner contains magnesium, titanium, halogen, and an electron donor as the essential components. In this solid titanium catalyst component (a), the atomic ratio of halogen/titanium is in the range of about 20 to 200, preferably in the range of about 4 to 100; the mole ratio of the aforesaid electron donor/titanium is in the range of about 0.01 to 100, preferably in the range of about 0.02 to 10; and the atomic ratio of magnesium/titanium is in the range of about 1 to 100, preferably about 2 to 50.

[0085]

It is desirable that this solid titanium catalyst component (a) (that is, catalyst component [Ia]) be employed for polymerization in the form of the prepolymerized catalyst component [Ib], which is obtained by prepolymerizing olefin in the presence of said solid titanium catalyst component (a) and the organometallic catalyst component (b) discussed below.

[0086]

As the organometallic catalyst component (b) used for the formulation of the prepolymerized catalyst component [Ib], there are organometallic compounds of metals belonging to Groups I to III of the periodic table, some concrete examples of which are /15 cited below.

[0087]

(b-1) Organoaluminum compound represented by the following general formula : $R^1_m Al (OR^2)_n H_p X_q$

(wherein R^1 and R^2 , which can be the same or different, are hydrocarbon groups usually having 1 to 15 carbon atoms, preferably having 1 to 4 carbon atoms; X denotes a halogen atom; and m, n, p, and q are numbers that satisfy $m + n + p + q = 3$, provided that m is $0 < m \leq 3$, n is $0 \leq n < 3$, p is $0 \leq p < 3$, and q is $0 \leq q < 3$).

[0088]

(b-2) Alkyl complex compounds of aluminum and Group I metals, said complex compounds being represented by the following general formula: $M^I Al R^I_4$

(wherein M^I is Li, Na, or K, and R^I is the same as defined in the foregoing).

[0089]

(b-3) Dialkyl compounds of Group II or III metals, said compounds being represented by the following general formula: $R^1 R^2 M^2$

(wherein R^1 and R^2 are the same as defined in the foregoing, and M^2 is Mg, Zn, or Cd).

[0090]

Examples of organoaluminum compounds belong to the aforesaid (b-1) include the following compounds:

compounds represented by general formula $R^1_m Al (OR^2)_{3-m}$

(wherein R^1 and R^2 are the same as defined in the foregoing, and m is preferably a number that satisfies $1.5 \leq m \leq 3$),

compounds represented by general formula $R^1_m Al X_{3-m}$

(wherein R^1 is the same as defined in the foregoing, X is a halogen, and m is preferably a number that satisfies $0 < m < 3$),

compounds represented by general formula $R^1_m Al H_{3-m}$

(wherein R^1 is the same as defined in the foregoing, and m is preferably a number that satisfies $2 \leq m < 3$), and

compounds represented by general formula $R^1_m Al (OR^2)_n X_q$

(wherein R^1 and R^2 are the same as defined in the foregoing, X is a halogen, and m , n , and q are numbers that satisfy $m + n + q = 3$, provided that $0 < m \leq 3$, $0 \leq n < 3$, and $0 \leq q < 3$).

[0091]

Further concrete examples of the aluminum compounds that belong to (b-1) include trialkyl aluminums, such as triethyl aluminum, tributyl aluminum, etc.; trialkenyl aluminums, such as triisoprenyl aluminum, etc.; dialkyl aluminum alkoxides, such as diethyl aluminum ethoxide, dibutyl aluminum butoxide, etc.; alkyl aluminum sesquialkoxides, such as ethyl aluminum sesquiethoxide, butyl aluminum sesquibutoxide, etc.; partially alkoxyated alkyl aluminums that have an average composition represented by, for example, $R^1_{2.5} Al (OR^2)_{0.5}$, etc.; dialkyl aluminum halides, such as diethyl aluminum chloride, dibutyl aluminum chloride, diethyl aluminum bromide, etc.; alkyl aluminum sesquihalides, such as ethyl aluminum sesquichloride, butyl aluminum sesquichloride, ethyl aluminum sesquibromide, etc.; partially halogenated alkyl aluminums, such as alkyl aluminum dihalides, etc., some examples of which include ethyl aluminum dichloride, propyl aluminum dichloride, butyl aluminum dibromide, etc.; dialkyl aluminum hydrides, such as diethyl aluminum hydride, dibutyl aluminum hydride, etc.; other partially hydrogenated alkyl aluminums, such as alkyl aluminum dihydrides, etc., some examples of which include ethyl aluminum dihydride, propyl aluminum dihydride, etc.; and partially alkoxyated and halogenated alkyl aluminums, such as ethyl aluminum ethoxy chloride, butyl aluminum butoxy chloride, ethyl aluminum ethoxy bromide, etc.

[0092]

Compounds that are similar to the compounds (b-1) include organoaluminum compounds in which at least two aluminum atoms are linked, having an oxygen atom or a nitrogen atom between them.

Some examples of such compounds include: $(C_2H_5)_2 Al O Al (C_2H_5)_2$, $(C_4H_9)_2 Al O Al (C_4H_9)_2$, $(C_2H_5)_2 Al N (C_2H_5) Al (C_2H_5)_2$, and so forth, as well as aluminoxanes, such as methyl aluminoxane, etc.

[0093]

Some examples of the compounds that belong to the aforesaid (b-2) include, $Li Al (C_2H_5)_4$, $Li Al (C_7H_{15})_4$, etc.

[0094]

Of these, the organoaluminum compounds are employed with preference. Compounds that are given by the formula (i) or (ii) presented before are preferably used as the olefin in the formulation of the prepolymerized catalyst component [Ib], and some concrete examples of these compounds include olefins that have branched structures, such as 3-methyl-1-butene, 3-methyl-1-pentene, 3-ethyl-1-pentene, 4-methyl-1-pentene, 4-methyl-1-hexene, 4,4-dimethyl-1-hexene, 4,4-dimethyl-1-pentene, 4-ethyl-1-hexene, 3-ethyl-1-hexene, allyl naphthalene, allyl norbornane, styrene, dimethyl styrenes, vinyl naphthalenes, allyl toluenes, allyl benzene, vinyl cyclohexane, vinyl cyclopentane, vinyl cycloheptane, allyl trialkyl silanes, etc. Preferable among these are 3-methyl-1-butene, 3-methyl-1-pentene, 3-ethyl-1-hexene, vinyl cyclohexane, allyl trimethyl silane, dimethyl styrene, etc., of which 3-methyl-1-butene, vinyl cyclohexane, and allyl trimethyl silane are particularly suitable.

[0095]

In addition to these, straight-chain olefins, such as ethylene, propylene, 1-butene, 1-octene, 1-hexadecene, 1-eicocene, etc., may also be used in combination. In the prepolymerization, a catalyst can be used in a considerably higher concentration than the catalyst concentration in the system of a main polymerization of propylene.

[0096]

It is preferred that the concentration of the solid titanium catalyst component (a) in the prepolymerization is usually in the range of about 0.01 to 200 millimoles, preferably in the range of about 0.05 to 100 millimoles, in terms of titanium atoms, for 1 liter of an inactive hydrocarbon medium, which will be described later.

/16

[0097]

The quantity of the organometallic catalyst component (b) should be an amount with which 0.1 to 1000 g, preferably 0.3 to 500 g, of a polymer can be formed per 1 g of the solid titanium catalyst component (a). For 1 mole of titanium atoms in the

solid titanium catalyst component (a), it is desirable to set the amount normally in the range of about 0.1 to 100 millimoles, preferably in the range of about 0.5 to 50 millimoles.

[0098]

When the prepolymerization is carried out, an electron donor (3) may be used in addition to the solid titanium catalyst component (a) and organometallic catalyst component (b). Some specific examples of this electron donor (e) include the electron donors presented before that are employed for formulating the solid titanium catalyst component (a), silicon compounds (c) represented by the formula (iii), which will be discussed later, compounds (d) that have at least two ether bonds between which a plurality of atoms are present, and organosilicon compounds that are represented by the following formula (c-i).

[0099] $R_nSi(OR')_{4-n}$... (c-i)

(wherein R and R' are hydrocarbon groups, and n is $0 < n < 4$).

The organosilicon compounds represented by this formula (c-i) do not include silicon compounds (c) represented by formula (iii), which will be described later.

[0100]

Some examples of the organosilicon compounds represented by this general formula (c-i) include trimethyl methoxy silane, trimethyl ethoxy silane, dimethyl dimethoxy silane, dimethyl diethoxy silane, diisopropyl dimethoxy silane, diphenyl dimethoxy silane, phenyl methyl dimethoxy silane, diphenyl diethoxy silane, bis-o-tolyl dimethoxy silane, bis-m-tolyl dimethoxy silane, bis-p-tolyl dimethoxy silane, bis-p-tolyl diethoxy silane, bis ethyl phenyl dimethoxy silane, ethyl trimethoxy silane, ethyl triethoxy silane, vinyl trimethoxy silane, methyl trimethoxy silane, n-propyl triethoxy silane, decyl trimethoxy silane, decyl triethoxy silane, phenyl trimethoxy silane, γ -chloropropyl trimethoxy silane, methyl triethoxy silane, ethyl triethoxy silane, vinyl triethoxy silane, n-butyl triethoxy silane, phenyl triethoxy silane, γ -aminopropyl triethoxy silane, chlorotriethoxy silane, ethyl triisopropoxy silane, vinyl tributoxy silane, ethyl silicate, butyl silicate, trimethyl phenoxy silane, methyl triallyloxy (allyloxy) silane, vinyl tris (β -methoxy ethoxy silane), vinyl triacetoxysilane, dimethyl tetraethoxy disiloxane, etc.

[0101]

These electron donors (e) may be used singly or in combination of two or more. These electron donors (e) are used in an amount of 0.1 to 50 moles, preferably 0.5 to 30 moles,

better yet, 1 to 10 moles, per mole of titanium atoms in the solid titanium catalyst component (a).

[0101]

The prepolymerization is conducted by adding olefins represented by the aforesaid formula (i) or (ii) and the aforesaid catalyst components in an inactive hydrocarbon medium preferably under mild conditions. Some concrete examples of the inactive hydrocarbon medium used in this process include: aliphatic hydrocarbons, such as propane, butane, pentane, hexane, heptane, octane, decane, dodecane, kerosine, etc.; alicyclic hydrocarbons, such as cyclopentane, cyclohexane, methyl cyclopentane, etc.; aromatic hydrocarbons, such as benzene, toluene, xylene, etc.; halogenated hydrocarbons, such as ethylene chloride, chlorobenzene, etc.; or contact-reaction products thereof. Especially desirable among these inactive hydrocarbon mediums are aliphatic hydrocarbons.

[0103]

The reaction temperature of the prepolymerization should be set to a temperature at which the resulting prepolymerized product does not substantially dissolve in the inactive hydrocarbon medium, and it is usually in the range of -20 to +100°C or thereabouts, preferably in the range of -20 to +80°C or thereabouts, better yet, in the range of 0 to +40°C. In the prepolymerization, molecular-weight-regulating agents, such as hydrogen, may also be used.

[0104]

It is preferred to conduct the prepolymerization in such a manner that approximately 0.1 to 1000g, preferably approximately 0.3 to 500 g, of the target polymer is produced for 1 g of the aforesaid solid titanium catalyst component (a). An excessively high prepolymerization quantity may cause the (co)polymer formation efficiency in the main polymerization to decrease, and, when films, etc., are formed from the obtained (co)polymer, fish eye problems may readily occur.

[0105]

This prepolymerization can be carried out in a batch method or a continuous method. The olefin polymerization catalyst used in the preparation of the propylene polymers pertaining to the present invention is composed of [I] the aforesaid solid titanium catalyst component [Ia] or prepolymerized catalyst component [Ib], [II] organometallic catalyst component, and [III] silicon compound (c) or compound (d) that has two or more ether bonds between which a plurality of atoms are present.

[0106] As the organometallic catalyst component [II] here, those cited as the organometallic catalyst component (b) used for the formulation of the prepolymerized catalyst component [Ib] can be used. The silicon compound (c) of [III] is a compound represented by the following formula (iii):



(wherein n is either 1, 2, or 3; R^a is a secondary or tertiary hydrocarbon group when n is 1, whereas at least one of the R^as is a secondary or tertiary hydrocarbon groups when n is either 2 or 3, R^as being the same or different; and R^b is a hydrocarbon group having 1 to 4 carbon atoms, R^bs either being the same or different when 4-n is 2 or 3).

/17

The secondary or tertiary hydrocarbon groups in the silicon compounds (c) represented by this formula (iii) include cyclopentyl groups, cyclopentenyl groups, cyclopentadienyl groups, substituted groups thereof, or hydrocarbon groups in which the carbon atom that is adjacent to Si is a secondary or tertiary carbon atom. More specifically, the substituted cyclopentyl groups include cyclopentyl groups having such an alkyl group as a 2-methyl cyclopentyl group, 3-methyl cyclopentyl group, 2-ethyl cyclopentyl group, 2-n-butyl cyclopentyl group, 2,3-dimethyl cyclopentyl group, 2,4-dimethyl cyclopentyl group, 2,5-dimethyl cyclopentyl group, 2,3-diethyl cyclopentyl group, 2,3,4-trimethyl cyclopentyl group, 2,3,5-trimethyl cyclopentyl group, 2,3,4-triethyl cyclopentyl group, tetramethyl cyclopentyl group, tetraethyl cyclopentyl group, etc.

[0108]

The substituted cyclopentenyl groups include cyclopentenyl groups having such an alkyl group as a 2-methyl cyclopentenyl group, 3-methyl cyclopentenyl group, 2-ethyl cyclopentenyl group, 2-n-butyl cyclopentenyl group, 2,3-dimethyl cyclopentenyl group, 2,4-dimethyl cyclopentenyl group, 2,5-dimethyl cyclopentenyl group, 2,3,4-trimethyl cyclopentenyl group, 2,3,5-trimethyl cyclopentenyl group, 2,3,4-triethyl cyclopentenyl group, tetramethyl cyclopentenyl group, tetraethyl cyclopentenyl group, etc.

[0109]

The substituted cyclopentadienyl groups include cyclopentadienyl groups having such an alkyl group as a 2-methyl cyclopentadienyl group, 3-methyl cyclopentadienyl group, 2-ethyl cyclopentadienyl group, 2-n-butyl cyclopentadienyl group, 2,3-dimethyl cyclopentadienyl group, 2,4-dimethyl cyclopentadienyl group, 2,5-dimethyl cyclopentadienyl group, 2,3-diethyl cyclopentadienyl group, 2,3,4-trimethyl cyclopentadienyl group, 2,3,5-trimethyl cyclopentadienyl group, 2,3,4-triethyl

cyclopentadienyl group, 2,3,4,5-tetramethyl cyclopentadienyl group, 2,3,4,5-tetraethyl cyclopentadienyl group, 1,2,3,4,5-pentamethyl cyclopentadienyl group, 1,2,3,4,5-pentaethyl cyclopentadienyl group, etc.

[0110]

Some examples of the hydrocarbon groups in which the carbon atom adjacent to Si is a secondary carbon atom include an i-propyl group, s-butyl group, s-amyl group, α -methyl benzyl group, etc. Some examples of the hydrocarbon groups in which the carbon atom adjacent to Si is a tertiary carbon atom include a t-butyl group, t-amyl group, α, α' -dimethyl benzyl group, admantyl groups, etc.

[0111]

The silicon compounds represented by this formula (iii) in which n is 1 include trialkoxy silanes, such as cyclopentyl trimethoxy silane, 2-methyl cyclopentyl trimethoxy silane, 2,3-dimethyl cyclopentyl trimethoxy silane, cyclopentyl triethoxy silane, iso-butyl triethoxy silane, t-butyl triethoxy silane, cyclohexyl trimethoxy silane, cyclohexyl triethoxy silane, 2-norbornane trimethoxy silane, 2-norbornane triethoxy silane, etc.

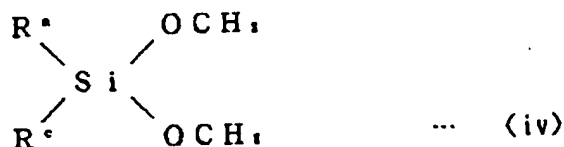
[0112]

Some example compounds represented by this formula (iii) in which n is 2 include dialkoxo silanes, such as dicyclopentyl diethoxy silane, t-butyl methyl dimethoxy silane, t-butyl methyl diethoxy silane, t-amyl methyl diethoxy silane, dicyclohexyl dimethoxy silane, cyclohexyl methyl dimethoxy silane, cyclohexyl methyl diethoxy silane, 2-norbornane methyl dimethoxy silane, etc.

[0113]

When n is 2, it is preferable that the silicon compounds (c) represented by formula (iii) are dimethoxy compounds that are represented by the following formula (iv).

[0114] [Chem. 7]



[0115]

In the formula, R^a and R^c independently are a cyclopentyl group, a substituted cyclopentyl group, a cyclopentenyl group, a substituted cyclopentenyl group, a cyclopentadienyl group, a substituted cyclopentadienyl group, or a hydrocarbon group in which the carbon atom adjacent to Si is a secondary or tertiary carbon atom.

[0116]

Some examples of the silicon compounds represented by the formula (iv) include dicyclopentyl dimethoxy silane, dicyclopentenyl dimethoxy silane, dicyclopentadienyl dimethoxy silane, di-*t*-butyl dimethoxy silane, di(2-methyl cyclopentyl) dimethoxy silane, di(3-methyl cyclopentyl) dimethoxy silane, di(2-ethyl cyclopentyl) dimethoxy silane, di(2,3-dimethyl cyclopentyl) dimethoxy silane, di(2,4-dimethyl cyclopentyl) dimethoxy silane, di(2,5-dimethyl cyclopentyl) dimethoxy silane, di(2,3-diethyl cyclopentyl) dimethoxy silane, di(2,3,4-trimethyl cyclopentyl) dimethoxy silane, di(2,3,5-trimethyl cyclopentyl) dimethoxy silane, di(2,3,4-triethyl cyclopentyl) dimethoxy silane, di(tetramethyl cyclopentyl) dimethoxy silane, di(tetraethyl cyclopentyl) dimethoxy silane, di(2-methyl cyclopentenyl) dimethoxy silane, di(3-methyl cyclopentenyl) dimethoxy silane, di(2-ethyl cyclopentenyl) dimethoxy silane, di(2-*n*-butyl cyclopentenyl) dimethoxy silane, di(2,3-dimethyl cyclopentenyl) dimethoxy silane, di(2,4-dimethyl cyclopentenyl) dimethoxy silane, di(2,5-dimethyl cyclopentenyl) dimethoxy silane, di(2,3,4-trimethyl cyclopentenyl) dimethoxy silane, di(2,3,5-trimethyl cyclopentenyl) dimethoxy silane, di(2,3,4-triethyl cyclopentenyl) dimethoxy silane, di(tetramethyl cyclopentenyl) dimethoxy silane, di(tetraethyl cyclopentenyl) dimethoxy silane, di(2-methyl cyclopentadienyl) dimethoxy silane, di(3-methyl cyclopentadienyl) dimethoxy silane, di(2-ethyl cyclopentadienyl) dimethoxy silane, di(2-*n*-butyl cyclopentenyl) dimethoxy silane, di(2,3-dimethyl cyclopentadienyl) dimethoxy silane, di(2,4-dimethyl cyclopentadienyl) dimethoxy silane, di(2,5-dimethyl cyclopentadienyl) dimethoxy silane, di(2,3-diethyl cyclopentadienyl) dimethoxy silane, di(2,3,4-trimethyl cyclopentadienyl) dimethoxy silane, di(2,3,5-trimethyl cyclopentadienyl) dimethoxy silane, di(2,3,4-triethyl cyclopentadienyl) dimethoxy silane, di(2,3,4,5-tetramethyl cyclopentadienyl) dimethoxy silane, di(2,3,4,5-tetraethyl cyclopentadienyl) dimethoxy silane, di(1,2,3,4,5-pentamethyl cyclopentadienyl) dimethoxy silane, di(1,2,3,4,5-pentaethyl cyclopentadienyl) dimethoxy silane, di-*t*-amyl-dimethoxy silane, di(α,α' -dimethyl benzyl) dimethoxy silane, di(admantyl) dimethoxy silane, adamantyl-*t*-butyl dimethoxy silane, cyclopentyl-*t*-butyl dimethoxy silane, diisopropyl dimethoxy silane, di-*s*-butyl dimethoxy silane, di-*s*-amyl dimethoxy silane, isopropyl-*s*-butyl dimethoxy silane, etc.

/18

[0117]

When n is 3, the following can be listed as some examples: monoalkoxy silanes, such as tricyclopentyl methoxy silane, tricyclopentyl ethoxy silane, dicyclopentyl methyl methoxy silane, dicyclopentyl ethyl methoxy silane, dicyclopentyl methyl ethoxy silane, cyclopentyl dimethyl methoxy silane, cyclopentyl diethyl methoxy silane, cyclopentyl dimethyl ethoxy silane, etc.

[0118]

Preferable among these are dimethoxy silanes, particularly those represented by the formula (iv). More specifically, dicyclopentyl dimethoxy silane, di-t-butyl dimethoxy silane, di(2-methyl cyclopentyl) dimethoxy silane, di(3-methyl cyclopentyl) dimethoxy silane, di-t-amyl dimethoxy silane, etc., are preferable.

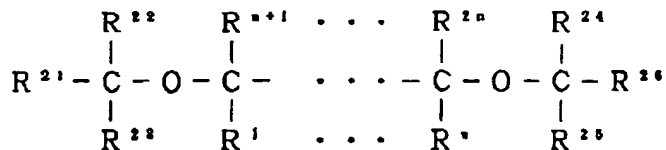
[0119]

These silicon compounds (c) can be used in combination of two or more. In the present invention's compound (d), which has two or more ether bonds between which a plurality of atoms are present (said compound may be referred to as a polyether compound in the following), the atoms that are present between these ether bonds are at least one kind selected from a group consisting of carbon, silicon, oxygen, sulfur, phosphorus, and boron, and their atomicity is 2 or higher. Preferable among these are those in which relatively bulky substituents, more specifically, substituents having two or more carbon atoms, preferably three or more carbon atoms, and having a straight-chain, branched chain, or cyclic structure, preferably a branched chain or cyclic structure, are linked to the atoms between ether bonds. Furthermore, preferable compounds have a plurality of, preferably, 3 to 20, better yet, 3 to 10, ideally, 3 to 7, carbon atoms included in the atoms that are present between two or more ether bonds.

[0120]

Some examples of this kind of polyether compound include compounds given by the following formula:

[0121] [Chem. 8]



[0122]

wherein n is an integer that satisfies $2 \leq n \leq 10$; R^1 to R^{26} are substituents that have at least one kind of element selected from carbon, hydrogen, oxygen, halogen, nitrogen, sulfur, phosphorus, boron, and silicon; any of R^1 to R^{26} , preferably, R^1 to R^{2n} , together may form a ring other than a benzene ring; and the main chain may contain atoms other than carbon atoms.

[0123]

Some specific examples of the polyether compounds described in the foregoing include 2-(2-ethyl hexyl)-1,3-dimethoxy propane, 2-isopropyl-1,3-dimethoxy propane, 2-butyl-1,3-dimethoxy propane, 2-s-butyl-1,3-dimethoxy propane, 2-cyclohexyl-1,3-dimethoxy propane, 2-phenyl-1,3-dimethoxy propane, 2-cumyl-1,3-dimethoxy propane, 2-(2-phenyl ethyl)-1,3-dimethoxy propane, 2(2-cyclohexyl ethyl)-1,3-dimethoxy propane, 2-(p-chlorophenyl)-1,3-dimethoxy propane, 2-(diphenyl methyl)-1,3-dimethoxy propane, 2-(1-naphthyl)-1,3-dimethoxy propane, 2-(2-fluorophenyl)-1,3-dimethoxy 19 propane, 2-(1-decahydronaphthyl)-1,3-dimethoxy propane, 2-(p-t-butyl phenyl)-1,3-dimethoxy propane, 2,2-dicyclohexyl-1,3-dimethoxy propane, 2,2-dicyclopentyl-1,3-dimethoxy propane, 2,2-diethyl-1,3-dimethoxy propane, 2,2-dipropyl-1,3-dimethoxy propane, 2,2-diisopropyl-1,3-dimethoxy propane, 2,2-dibutyl-1,3-dimethoxy propane, 2-methyl-2-propyl-1,3-dimethoxy propane, 2-methyl-2-benzyl-1,3-dimethoxy propane, 2-methyl-2-ethyl-1,3-dimethoxy propane, 2-methyl-2-isopropyl-1,3-dimethoxy propane, 2-methyl-2-phenyl-1,3-dimethoxy propane, 2-methyl-2-cyclohexyl-1,3-dimethoxy propane, 2,2-bis (p-chlorophenyl)-1,3-dimethoxy propane, 2,2-bis(2-cyclohexyl ethyl)-1,3-dimethoxy propane, 2-methyl-2-isobutyl-1,3-dimethoxy propane, 2-methyl-2-(2-ethyl hexyl)-1,3-dimethoxy propane, 2,2-diisobutyl-1,3-dimethoxy propane, 2,2-diphenyl-1,3-dimethoxy propane, 2,2-dibenzyl-1,3-dimethoxy propane, 2,2-bis(cyclohexyl methyl)-1,3-dimethoxy propane, 2,2-diisobutyl-1,3-diethoxy propane, 2,2-diisobutyl-1,3-dibutoxy propane, 2-isobutyl-2-isopropyl-1,3-dimethoxy propane, 2-(1-methyl butyl)-2-isopropyl-1,3-dimethoxy propane, 2-(1-methyl butyl)-2-s-butyl-1,3-dimethoxy propane, 2,2-di-s-butyl-1,3-dimethoxy propane, 2,2-di-t-butyl-1,3-dimethoxy propane, 2,2-dineopentyl-1,3-dimethoxy propane, 2-isopropyl-2-isopentyl-1,3-dimethoxy propane, 2-phenyl-2-isopropyl-1,3-dimethoxy propane, 2-phenyl-2-s-butyl-1,3-dimethoxy propane, 2-benzyl-2-isopropyl-1,3-dimethoxy propane, 2-benzyl-2-s-butyl-1,3-dimethoxy propane, 2-phenyl-2-benzyl-1,3-dimethoxy propane, 2-cyclopentyl-2-isopropyl-1,3-dimethoxy propane, 2-cyclopentyl-2-s-butyl-1,3-dimethoxy propane, 2-cyclohexyl-2-isopropyl-1,3-dimethoxy propane, 2-cyclohexyl-2-s-butyl-1,3-dimethoxy propane, 2-isopropyl-2-s-butyl-1,3-dimethoxy propane, 2-cyclohexyl-2-cyclohexyl methyl-1,3-dimethoxy propane, 2,3-diphenyl-1,4-diethoxy butane, 2,3-dicyclohexyl-1,4-diethoxy butane, 2,2-dibenzyl-1,4-diethoxy butane, 2,3-dicyclohexyl-1,4-diethoxy butane, 2,3-diisopropyl-

1,4-diethoxy butane, 2,2-bis (p-methyl phenyl)-1,4-dimethoxy butane, 2,3-bis (p-chlorophenyl)-1,4-dimethoxy butane, 2,3-bis (p-fluorophenyl)-1,4-dimethoxy butane, 2,4-diphenyl-1,5-dimethoxy pentane, 2,5-diphenyl-1,5-dimethoxy hexane, 2,4-diisopropyl-1,5-dimethoxy pentane, 2,4-diisobutyl-1,5-dimethoxy pentane, 2,4-diisoamyl-1,5-dimethoxy pentane, 3-methoxy methyl tetrahydrofuran, 3-methoxy methyl dioxane, 1,3-diisobutoxy propane, 1,2-diisobutoxy propane, 1,2-diisobutoxy ethane, 1,3-diisoamyl-1,3-diisoneopentyloxy ethane, 1,3-dineopentyloxy propane, 2,2-tetramethylene-1,3-dimethoxy propane, 2,2-pentamethylene-1,3-dimethoxy propane, 2,2-hexamethylene-1,3-dimethoxy propane, 1,2-bis (methoxy methyl) cyclohexane, 2,8-dioxaspiro [5,5] undecane, 3,7-dioxabicyclo [3,3,1] nonane, 3,7-dioxabicyclo [3,3,0] octane, 3,3-diisobutyl-1,5-oxanonane, 6,6-diisobutyl dioxyheptane, 1,1-dimethoxy methyl cyclopentane, 1,1-bis (dimethoxy methyl) cyclohexane, 1,1-bis (methoxy methyl) bicyclo [2,2,1] heptane, 1,1-dimethoxy methyl cyclopentane, 2-methyl-2-methoxy methyl-1,3-dimethoxy propane, 2-cyclohexyl-2-ethoxy methyl-1,3-diethoxy propane, 2-cyclohexyl-2-methoxy methyl-1,3-dimethoxy propane, 2,2-diisobutyl-1,3-dimethoxy cyclohexane, 2-isopropyl-2-isoamyl-1,3-dimethoxy cyclohexane, 2-cyclohexyl-2-methoxy methyl-1,3-dimethoxy cyclohexane, 2-isopropyl-2-methoxy methyl-1,3-dimethoxy cyclohexane, 2-isobutyl-2-methoxy methyl-1,3-dimethoxy cyclohexane, 2-cyclohexyl-2-ethoxy methyl-1,3-diethoxy cyclohexane, 2-cyclohexyl-2-ethoxy methyl-1,3-dimethoxy cyclohexane, 2-isopropyl-2-ethoxy methyl-1,3-diethoxy cyclohexane, 2-isopropyl-2-ethoxy methyl-1,3-dimethoxy cyclohexane, 2-isobutyl-2-ethoxy methyl-1,3-diethoxy cyclohexane, 2-isobutyl-2-ethoxy methyl-1,3-dimethoxy cyclohexane, tris (p-methoxy phenyl) phosphine, methyl phenyl bis (methoxy methyl) silane, diphenyl bis (methoxy methyl) silane, methyl cyclohexyl bis (methoxy methyl) silane, di-t-butyl bis (methoxy methyl) silane, cyclohexyl-t-butyl bis (methoxy methyl) silane, i-propyl-t-butyl bis (methoxy methyl) silane, etc.

[0124]

Of these, 1,3-diethers are preferably employed, and 2,2-diisobutyl-1,3-dimethoxy propane, 2-isopropyl-2-isopentyl-1,3-dimethoxy propane, 2,2-dicyclohexyl-1,3-dimethoxy propane, 2,2-bis (cyclohexyl methyl)-1,3-dimethoxy propane are particularly preferred.

[0125]

These polyether compounds (d) can be used in combination of two or more. The following explains the method for preparing the propylene polymers pertaining to the present invention. The propylene polymers pertaining to the present invention can be prepared by polymerizing (main polymerization) propylene in the presence of an olefin polymerization catalyst that is formed from the aforesaid [Ia] solid titanium catalyst component, [II]

120

organometallic catalyst component, and [III] silicon compound represented by the aforesaid formula (iii) or polyether compound (d), or preferably in the presence of an olefin polymerization catalyst that is formed from the aforesaid [Ib] prepolymerized catalyst component, [II] organometallic catalyst component, and [III] silicon compound (c) represented by the aforesaid formula (iii) or polyether compound (d).

[0126]

When propylene is polymerized, a small quantity of olefins other than propylene or a small quantity of diene compounds may be placed in the polymerization system in addition to propylene.

[0127]

Some examples of these olefins other than propylene include olefins having 3 to 8 carbon atoms, such as ethylene, 1-butene, 1-pentene, 1-hexene, 4-methyl-1-pentene, 3-methyl-1-pentene, 1-octene, 3-methyl-1-butene, etc.

[0128]

Some examples of the diene compounds include diene compounds having 4 to 20 carbon atoms, such as 1,3-butadiene, 1,3-pentadiene, 1,4-pentadiene, 1,3-hexadiene, 1,4-hexadiene, 1,5-hexadiene, 4-methyl-1,4-hexadiene, 5-methyl-1,4-hexadiene, 6-methyl-1,6-octadiene, 7-methyl-1,6-octadiene, 6-ethyl-1,6-octadiene, 6-propyl-1,6-octadiene, 6-butyl-1,6-octadiene, 6-methyl-1,6-nonadiene, 7-methyl-1,6-nonadiene, 6-ethyl-1,6-nonadiene, 7-ethyl-1,6-nonadiene, 6-methyl-1,6-decadiene, 7-methyl-1,6-decadiene, 6-methyl-1,6-undecadiene, 1,7-octadiene, 1,9-decadiene, isoprene, butadiene, ethylidene norbornene, vinyl norbornene, dicyclopentadiene, etc.

[0129]

The polymerization of propylene is usually carried out in a gas phase or liquid phase. When the polymerization takes the reaction form of a slurry polymerization or solution polymerization, the inactive hydrocarbons used for the formulation of the aforesaid prepolymerized catalyst component [Ib] can be used here as the reaction solvent.

[0130]

In the polymerization system, the aforesaid solid titanium catalyst component [Ia] or prepolymerized catalyst component [Ib] is normally used in an amount of about 0.0001 to 50 millimoles, preferably in an amount of about 0.001 to 10 millimoles, in terms of the titanium atoms in the solid titanium catalyst component [Ia] or in the prepolymerized catalyst component [Ib], for 1

liter of the polymerization volume. The organometallic catalyst component [II] is used in such an amount that the metal atoms of the organometallic catalyst component [II] are contained in the system usually in an amount of about 1 to 2000 moles, preferably about 2 to 500 moles, for 1 mole of the titanium atoms in the polymerization system. The silicon compound (c) or polyether compound (d) of [III] is used usually in an amount that is about 0.001 to 50 moles, preferably about 0.01 to 20 moles, for 1 mole of the metal atoms in the organometallic catalyst component [II].

[0131]

If hydrogen is used for the polymerization, the resulting propylene polymers have a high melt flow rate, and the molecular weight of the obtained propylene polymers can be adjusted by the amount of the incorporated hydrogen. The use of hydrogen in this manner does not cause the crystallinity and isotactic index of the propylene polymers obtained according to the present invention to decrease, and it does not cause the catalyst activity to decrease either.

[0132]

The propylene polymerization temperature in the present invention is normally in the range of -50 to 200°C or thereabouts, preferably in the range of 20 to 100°C or thereabouts, and the pressure is normally set to a pressure ranging from atmospheric pressure to 100 kg/cm², preferably from 2 to 50 kg/cm² or thereabouts. The polymerization can be carried out by either a batch method, semi-continuous method, or continuous method.

[0133]

By preparing a propylene polymer in this manner, the yield of the propylene polymer per unit amount of the solid catalyst components can be increased; therefore, a relative amount of the catalyst residue, especially of the halogen, in the propylene polymer can be decreased. As a consequence, it becomes possible to eliminate the step of removing the catalyst present in the propylene polymer, and, in the process of forming the obtained propylene polymer into molded products, the rusting of molds is readily prevented.

[0134]

The propylene polymer thus obtained contains an extremely small amount of amorphous components, which means that it contains little hydrocarbon-soluble component, and films formed from this propylene polymer have low surface tackiness.

[0135]

The preparation of the propylene polymers of the present invention can be carried out in two or more stages, using different reaction conditions for each stage. In this case, the polymerization is conducted in a gas phase or liquid phase, using 2 to 10 polymerizing vessels.

[0136]

When the polymerization takes the reaction form of a slurry polymerization or solution polymerization, the inactive hydrocarbons used for the formulation of the aforesaid prepolymerized catalyst component [Ib] can be used here as the reaction solvent.

[0137]

In this type of polymerization method, propylene is polymerized in at least one vessel of the aforesaid two or more polymerization vessels (this polymerization may be referred to as "polymerization A" in the following) and formed into a polymer whose limiting viscosity $[\eta]$ is 3 to 40 dl/g, preferably 5 to 30 dl/g, better yet, 7 to 25 dl/g.

[0138]

The pentad isotacticity $[M_5]$ of the boiling-heptane-insoluble component of the polymer obtained by this polymerization A determined by NMR measurements is 0.960 to 0.995, preferably 0.970 to 0.995, better yet, 0.980 to 0.995, but the best range is 0.982 to 0.995.

[0139]

The amount of the insoluble-in-boiling-heptane component of the aforesaid propylene polymer is 80 % or more, preferably, 90 % /21 or more, better yet, 94 % or more, but 95 % or more is more desirable, and 96 % or more is ideal.

[0140]

It is preferable that the polymer obtained in said polymerization A is prepared such that it will occupy 0.1 to 55 %, preferably 2 to 35 %, better yet, 5 to 30 % of the final propylene polymer product.

[0141]

When a propylene polymer is prepared using two or more polymerization vessels, propylene is also polymerized in the remaining polymerization vessels of the aforesaid two or more

vessels (hereinafter referred to as "polymerization B" in some cases) and formed into a propylene polymer that exhibits a melt flow rate of 0.1 to 500 g/10 minutes when it is made into a final product.

[0142]

In the polymerization system of said polymerization A and polymerization B, the aforesaid solid titanium catalyst component [Ia] or prepolymerized catalyst component [Ib] is normally used in an amount of about 0.0001 to 50 millimoles, preferably in an amount of about 0.001 to 10 millimoles, in terms of the titanium atoms in the solid titanium catalyst component [Ia] or in the prepolymerized catalyst component [Ib], for 1 liter of the polymerization volume. The organometallic catalyst component [II] is used in such an amount that the metal atoms of the organometallic catalyst component [II] are contained in the system usually in an amount that is about 1 to 2000 moles, preferably about 2 to 500 moles, for 1 mole of the titanium atoms in the polymerization system. The silicon compound (c) or polyether compound (d) of [III] is used usually about 0.001 to 50 moles, preferably about 0.01 to 20 moles, for 1 mole of the metal atoms in the organometallic catalyst component [II].

[0143]

To any of the polymerization vessels, the solid titanium catalyst component [Ia] or prepolymerized catalyst component [Ib], the organometallic catalyst component [II], the silicon compound (c) or polyether compound (d) of component [III] may be supplied as necessary. Furthermore, to any of the polymerization vessels, the electron donor used for formulating the solid titanium catalyst component (a) and/or the organosilicon compound represented by the formula (c-i) presented before may also be supplied as necessary.

[0144]

In both polymerization A and polymerization B, the molecular weight of the obtained polymer can be readily adjusted by supplying or eliminating hydrogen. This does not cause the crystallinity and isotacticity index of the propylene polymers obtained according to the present invention to decrease, and it does not cause the catalyst activity to decrease either. The quantity of hydrogen to be supplied varies depending on various conditions, but it should be an amount that achieves a melt flow rate ranging from 0.1 to 500 g/10 minutes for the final polymer product.

[0145]

Furthermore, the value of the $[M_5]$ of the component insoluble in boiling heptane should be 0.975 to 0.995, preferably 0.980 to 0.995, better yet, 0.982 to 0.995, and the value of the $[M_3]$ should be 0.0020 to 0.0050, preferably, 0.0023 to 0.0045, better yet, 0.0025 to 0.0040.

[0146]

The propylene polymerization temperature in both polymerization A and polymerization B is normally in the range of -50 to 200°C or thereabouts, preferably in the range of 20 to 100°C or thereabouts, and the pressure is normally set to a pressure ranging from atmospheric pressure to 100 kg/cm², preferably from 2 to 50 kg/cm² or thereabouts. The polymerization can be carried out by either a batch method, semi-continuous method, or continuous method.

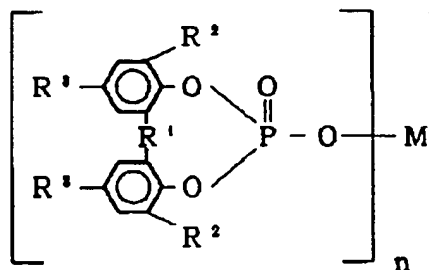
[0147]

The propylene polymers pertaining to the present invention may incorporate nucleating agents described later. By incorporating a nucleating agent into a propylene polymer, crystal particles can be made finer, and the crystallization speed also increases, making high-speed molding possible.

[0148]

Various conventional nucleating agents can be employed as the nucleating agents here without any specific requirements. Particularly desirable nucleating agents are those cited in the following.

[0149] [Chem. 9]



[0150]

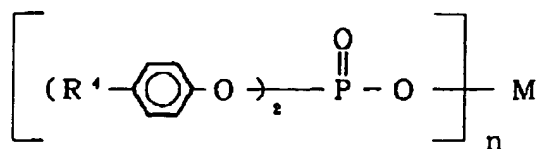
(wherein R¹ is oxygen, sulfur, or a hydrocarbon group having 1 to 10 carbon atoms; R²'s and R³'s, which are the same or different, are hydrogen atoms or hydrocarbon groups having 1 to 10 carbon atoms, and R²'s between themselves, R³'s between themselves, or an R² and an R³ may bond together to form a ring; M is a metal atom

having a valence of 1 to 3; and n is an integer from 1 to 3).

Some specific examples include sodium-2,2'-methylene-bis (4,6-di-t-butyl phenyl) phosphate, sodium-2,2'-ethylidene-bis (4,6-di-t-butyl phenyl) phosphate, lithium-2,2'-methylene-bis (4,6-di-t-butyl phenyl) phosphate, lithium-2,2'-ethylidene-bis (4,6-di-t-butyl phenyl) phosphate, sodium-2,2'-ethylidene-bis (4-i-propyl-6-t-butyl phenyl) phosphate, lithium-2,2'-methylene-bis (4-methyl-6-t-butyl phenyl) phosphate, lithium-2,2'-methylene-bis (4-ethyl-6-t-butyl phenyl) phosphate, calcium-bis [2,2'-thio bis (4-methyl-6-t-butyl phenyl) phosphate], calcium-bis [2,2'-thio bis (4-ethyl-6-t-butyl phenyl) phosphate], calcium-bis [2,2'-thio bis (4,6-di-t-butyl phenyl) phosphate], magnesium-bis [2,2'-thio bis (4,6-di-t-butyl phenyl) phosphate], magnesium-bis [2,2'-thio bis (4-t-octyl phenyl) phosphate], sodium-2,2'-butylidene-bis (4,6-di-methyl phenyl) phosphate, sodium-2,2'-butylidene-bis (4,6-di-t-butyl phenyl) phosphate, sodium-2,2'-t-octyl methylene-bis (4,6-di-methyl phenyl) phosphate, sodium-2,2'-t-octyl methylene-bis (4,6-di-t-butyl phenyl) phosphate, calcium-bis-[2,2'-methylene-bis (4,6-di-t-butyl phenyl) phosphate], magnesium-bis-[2,2'-methylene-bis (4,6-di-t-butyl phenyl) phosphate], barium-bis-[2,2'-methylene-bis (4,6-di-t-butyl phenyl) phosphate], sodium-2,2'-methylene-bis (4-methyl-6-t-butyl phenyl) phosphate, sodium-2,2'-methylene-bis (4-ethyl-6-t-butyl phenyl) phosphate, sodium (4,4'-dimethyl-5,6'-di-t-butyl-2,2'-biphenyl) phosphate, calcium-bis [(4,4'-dimethyl-6,6'-t-butyl-2,2'-biphenyl) phosphate], sodium-2,2'-ethylidene-bis (4-m-butyl-6-t-butyl phenyl) phosphate, sodium-2,2'-methylene-bis (4,6-di-methyl phenyl) phosphate, sodium-2,2'-methylene-bis (4,6-di-ethyl phenyl) phosphate, potassium-2,2'-ethylidene-bis (4,6-di-t-butyl phenyl) phosphate, calcium-bis [2,2'-ethylidene-bis (4,6-di-t-butyl phenyl) phosphate], magnesium-bis [2,2'-ethylidene-bis (4,6-di-t-butyl phenyl) phosphate], barium-bis [2,2'-ethylidene-bis (4,6-di-t-butyl phenyl) phosphate], aluminum-tris [2,2'-methylene-bis (4,6-di-t-butyl phenyl) phosphate], aluminum-tris [2,2'-ethylidene-bis (4,6-di-t-butyl phenyl) phosphate], and mixtures of two or more of these, of which sodium-2,2'-methylene-bis (4,6-di-t-butyl phenyl) phosphate is particularly desirable.

122

[0151] [Chem. 10]

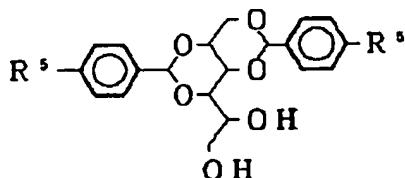


[0152]

(wherein R⁴ is a hydrogen atom or hydrocarbon group having 1 to 10 carbon atoms, M is a metal atom having a valence of 1 to 3, and n is an integer from 1 to 3).

Some specific examples include sodium-bis (4-t-butyl phenyl) phosphate, sodium-bis (4-methyl phenyl) phosphate, sodium-bis (4-ethyl phenyl) phosphate, sodium-bis (4-i-propyl phenyl) phosphate, sodium-bis (4-t-octyl phenyl) phosphate, potassium-bis (4-t-butyl phenyl) phosphate, calcium-bis (4-t-butyl phenyl) phosphate, magnesium-bis (4-t-butyl phenyl) phosphate, lithium-bis (4-t-butyl phenyl) phosphate, aluminum-bis (4-t-butyl phenyl) phosphate, and mixtures of two or more of these, of which sodium-bis (4-t-butyl phenyl) phosphate is particularly desirable.

[0153] [Chem. 11]



[0154]

(wherein R⁵s are hydrogen atoms or hydrocarbon groups having 1 to 10 carbon atoms).

Some specific examples include 1,3,2,4-dibenzylidene sorbitol, 1,3-benzylidene-2,4-p-methyl benzylidene sorbitol, 1,3-benzylidene-2,4-p-ethyl benzylidene sorbitol, 1,3-p-methyl benzylidene-2,4 benzylidene sorbitol, 1,3-p-ethyl benzylidene-2,4 benzylidene sorbitol, 1,3-p-methyl benzylidene-2,4-p-ethyl benzylidene sorbitol, 1,3-p-ethyl benzylidene-2,4-p-methyl benzylidene sorbitol, 1,3,2,4-di(p-methyl benzylidene) sorbitol, 1,3,2,4-di(p-ethyl benzylidene) sorbitol, 1,3,2,4-di(p-n-propyl benzylidene) sorbitol, 1,3,2,4-di(p-i-propyl benzylidene) sorbitol, 1,3,2,4-di(p-n-butyl benzylidene) sorbitol, 1,3,2,4-di(p-s-butyl benzylidene) sorbitol, 1,3,2,4-di(p-t-butyl benzylidene) sorbitol, 1,3,2,4-di(2',4'-dimethyl benzylidene) sorbitol, 1,3,2,4-di(p-methoxy benzylidene) sorbitol, 1,3,2,4-di(p-ethoxy benzylidene) sorbitol, 1,3-benzylidene-2,4-p-chlorobenzylidene sorbitol, 1,3-p-chlorobenzylidene-2,4-benzylidene sorbitol, 1,3-p-chlorobenzylidene-2,4-p-methyl benzylidene sorbitol, 1,3-p-chlorobenzylidene-2,4-p-ethyl benzylidene sorbitol, 1,3-p-methyl benzylidene-2,4-p-chlorobenzylidene sorbitol, 1,3-p-ethyl benzylidene-2,4-p-chlorobenzylidene sorbitol, 1,3,2,4-di(p-chlorobenzylidene) sorbitol, and mixtures of two or more of these, of which 1,3,2,4-dibenzylidene sorbitol, 1,3,2,4-di(p-methyl benzylidene) sorbitol, 1,3,2,4-di(p-ethyl benzylidene) sorbitol, 1,3-p-chlorobenzylidene-2,4-p-methyl benzylidene sorbitol, 1,3,2,4-di(p-chlorobenzylidene) sorbitol, and mixtures of two or more of these are particularly desirable.

123

[0155]

Cited as other nucleating agents that can be employed in the present invention are aromatic carboxylic acids and aliphatic carboxylic acids, and some concrete examples of these include aluminum benzoate, aluminum-p-t-butyl benzoate, sodium adipate, sodium thiophenecarboxylate, sodium pyrrole carboxylate, and so forth.

[0156]

In addition, inorganic compounds, such as talc, which will be discussed later, can also be cited here. In the propylene polymers of the present invention, it is preferred that the aforesaid nucleating agents are incorporated in an amount of 0.001 to 10 parts, preferably 0.01 to 5 parts, better yet, 0.1 to 3 parts by weight for 100 parts by weight of the aforesaid propylene polymers.

[0157]

By incorporating the nucleating agents into the propylene polymers in the aforesaid quantity range, the propylene polymers having finer crystal particles and higher crystallinity can be obtained without adversely affecting the excellent intrinsic characteristics that the propylene polymers possess.

[0158]

The propylene polymers of the present invention can contain rubber components for the purpose of improving its impact strength or can incorporate heat stabilizers, weathering stabilizers, antistatic agents, slipping agents, anti-blocking agents, anti-fogging agents, lubricants, dyes, pigments, natural oils, synthetic oils, wax, etc., and these are incorporated in appropriate quantities.

[0159]

It is also possible to incorporate such fillers as those listed in the following into the propylene polymers in such a range that they do not adversely affect the objectives of the present invention: silica, diatom earth, alumina, titanium oxide, magnesium oxide, pumice powder, pumice balloon, aluminum hydroxide, magnesium hydroxide, basic magnesium carbonate, dolomite, calcium sulfate, potassium titanate, barium sulfate, calcium sulfite, talc, clay, mica, asbestos, glass fibers, glass flakes, glass beads, calcium silicate, montmorillonite, bentonite, graphite, aluminum powder, molybdenum sulfide, boron fibers, silicon carbide fibers, polyethylene fibers, polypropylene fibers, polyester fibers, polyamide fibers, etc.

[0160]

The propylene polymers thus obtained according to the present invention can be utilized with no specific limitations in any fields in which prior-art polypropylenes have been used, but they are particularly suitable for such applications as extrusion-molded sheets, non-stretched films, stretched films, filaments, injection-molded products, blow-molded products, etc.

[0161]

The shapes and the product types of extrusion-molded products fabricated from the propylene polymers of the present invention are not limited in any way, and they can be made into, for example, sheets, films (non-stretched films), pipes, hoses, electric wire sheathing, filaments, etc., but these propylene polymers are particularly ideal as sheets, films (non-stretched films), filaments, and so forth.

[0162]

To mold sheets, films (non-stretched films), etc., by extrusion from the propylene polymers of the present invention, any conventional extrusion apparatuses can be employed. These molded products can be fabricated by extruding a melted propylene polymer through T dies, etc., using, for example, a single screw extruder, compounding extruder, ram extruder, gear extruder, etc. As for the molding conditions, conditions that have been in use in the prior art can also be employed here.

[0163]

Extrusion-molded sheets and films (non-stretched films) thus obtained have excellent rigidity and heat resistance and also have excellent moisture resistance. Stretched films can be prepared from the aforesaid sheets or films comprised of the propylene polymers, using conventional drawing apparatuses, and a tenter method (length-to-width stretching, width-to-length stretching), a simultaneous biaxial stretching method, uniaxial stretching method, etc., can be used here. The draw ratio of stretched films is preferably 20 to 70 times for biaxially stretched films and 2 to 10 times for uniaxially stretched films. The thickness of stretched films is preferably 5 to 200 μm .

[0164]

Stretched films thus obtained have excellent rigidity and heat resistance and also have excellent moisture resistance. It is also possible to fabricate inflation films from the propylene polymers of the present invention.

[0165]

Sheets, non-stretched films, and stretched films that are formed from the propylene polymers of the present invention exhibit an excellent heat resistance, transparency, show-through property, luster, rigidity, moisture resistance, gas-barrier property, etc.; therefore, they can be widely used as packaging films, etc. Because they have particularly superior moisture resistance, they are ideal for press through packs, which are used for packaging pharmaceutical tablets, capsules, and the like.

[0166]

Filaments composed of the propylene polymers of the present invention can be prepared, for example, by extruding melted propylene polymers through spinning nozzles. The filaments thus obtained may be further subjected to stretching. This stretching should be implemented to such a degree that a molecular orientation in at least one axial direction is imparted effectively to the propylene polymers, and the draw ratio is preferably 5 to 10 times.

[0167]

These filaments have excellent rigidity and heat resistance. Injection-molded products composed of the propylene polymers of the present invention can be formed by conventional injection-molding apparatuses. As for the molding conditions, conditions that have been in use in the prior art can also be employed here. The injection-molded products thus obtained have excellent rigidity, heat resistance, impact resistance, surface luster, chemical resistance, wear resistance, etc., and they find wide applications as trimming materials for automobile interiors, automobile exterior materials, housing for household electrical appliances, containers, and so forth.

[0168]

Blow-molded products composed of the propylene polymers of the present invention can be formed by conventional blow-molding apparatuses. As for the molding conditions, conditions that have been in use in the prior art can also be employed here. In the case of extrusion-blow-molding, for example, the aforesaid propylene polymers in a melted condition at a resin temperature of 100°C to 300°C is extruded from a die, thereby obtaining a tubular parison, and the parison is then held inside the mold that has the shape to be imparted to the parison, after which air is blown into the parison to fit it to the mold at a resin temperature of 130°C to 300°C, thereby obtaining a hollow molded product. The draw ratio is preferably 1.5 to 5 times in the lateral direction.

124

[0169]

In the case of injection-blow-molding, the aforesaid propylene polymers at a resin temperature of 100°C to 300°C are injected into a mold to form a parison, and the parison is then held inside the mold that has the shape to be imparted to the parison, after which air is blown into the parison to fit it to the mold at a resin temperature of 120°C to 300°C, thereby obtaining a hollow molded product. The draw ratio is preferably 1.1 to 1.8 times in the vertical direction and 1.3 to 2.5 in the lateral direction.

[0170]

Blow-molded products thus obtained have excellent rigidity and heat resistance and also have excellent moisture resistance. The propylene polymers of the present invention can be used as base material in a method (mold-stamping method) that press-molds a surface material and base material simultaneously to integrate both into a composite product. Formed products of mold stamping obtained according to this molding method are ideal as automobile interior materials for door trims, rear package trims, seat back garnishes, instrument panels, etc.

[0171]

Mold-stamped products thus obtained have excellent rigidity and heat resistance.

[0172] [Effects of the Invention]

The propylene polymers pertaining to the present invention have an insoluble-in-boiling-heptane component with high crystallinity and high stereo regularity and also have long meso chains; therefore, they have excellent rigidity and heat resistance as well as moisture resistance.

[0173] [Working Examples]

The following explains the present invention in further detail, referring to working examples, but the present invention is not limited to these working examples.

[0174] [Working Example 1]

[Formulation of solid titanium catalyst component (A)]

A mixture of 95.2 g of anhydrous magnesium chloride, 442 ml of decane, and 390.6 g of 2-ethyl hexyl alcohol was heated at 130°C for 2 hours to form a homogeneous solution. To the solution was added 21.3 g of phthalic anhydride, and the mixture was stirred at 130°C for 1 hour to dissolve the phthalic

anhydride. After the resulting homogeneous solution was cooled to room temperature, 75 ml of this solution was added drop by drop over a course of 1 hour to 200 ml of titanium tetrachloride kept at -20°C . After the addition was completed, the temperature of the resulting mixture was elevated to 110°C over a course of 4 hours. When the temperature reached 110°C , 5.22 g of diisobutyl phthalate (DIBP) was added to the solution, after which the solution was stirred for 2 hours at the same temperature. After the 2-hour reaction was ended, a solid portion was collected by hot filtration. This solid portion was resuspended in 275 ml of titanium tetrachloride, and the suspension was subsequently heated again at 110°C for 2 hours for a reaction. After the reaction was over, a solid portion was again separated by hot filtration and washed thoroughly with decane and hexane at 110°C until no free titanium compound could be detected in the solution. The solid titanium catalyst component (A) obtained by the aforesaid process was stored in the form of a decane slurry, but a part of it was dried for the purpose of examining the catalyst composition. The solid titanium catalyst component (A) thus obtained had a composition comprised of 2.4 % by weight of titanium, 60 % by weight of chloride, 20 % by weight of magnesium, and 13.0 % by weight of DIBP.

[0175]

[Prepolymerization of solid titanium catalyst component (A)]

Into a 2-liter autoclave equipped with a stirrer were charged 500 ml of refined hexane, 57.5 g of 3-methyl-1-butene, 50 millimoles of triethyl aluminum, 50 millimoles of trimethyl methoxy silane, and 5.0 millimoles, in terms of titanium atoms, of the aforesaid solid titanium catalyst component (A) in a nitrogen atmosphere, and they were reacted for 2 hours. The polymerization temperature was maintained at 20°C .

[0176]

After the completion of the reaction, the reactor was purged with nitrogen, and a washing operation consisting of the removal of a supernatant and the addition of refined hexane was carried out three times to obtain a prepolymerized catalyst, which was resuspended in refined hexane, and all of the obtained suspension was transferred into a catalyst bottle; thus, the prepolymerized catalyst (B) was obtained. For 1 g of the solid titanium catalyst component (A), 5.7 g of poly 3-methyl-1-butene was formed.

[0177] [Polymerization]

Into a 2-liter-capacity autoclave was introduced 750 ml of refined n-hexane, and further introduced to it at 60°C in a propylene atmosphere were 0.75 millimoles of triethyl aluminum,

0.75 millimoles of dicyclopentyl dimethoxy silane (DCPMS), and 0.015 millimoles-Ti, in terms of titanium atoms, of the prepolymerized catalyst (B).

[0178]

After 1200 ml of hydrogen was introduced to the autoclave and the reaction system was heated to 70°C, the system was maintained in this condition for 2 hours to polymerize propylene. The pressure during the polymerization was maintained at 7 kg/cm²-G. After the polymerization, the slurry that contained the solid product was filtered, thereby separating it into white powder and a liquid portion. The yield of the white powder polymer after it was dried was 303.2 g, its MFR was 12.5 g/10 minutes, and its apparent bulk specific gravity was 0.45 g/ml. The percentage of the insoluble-in-boiling heptane component in the powder obtained by dissolving the obtained white powder in decane and subsequently by cooling the solution gradually was 96.9 %, and the crystallinity of the insoluble-in-boiling-heptane component was 71.0 %.

[0179]

Meanwhile, by concentrating the liquid portion, 2.0 g of a solvent-soluble polymer was obtained. Therefore, the activity was 20,300g-PP/mM-Ti, and the percentage of the insoluble-in-boiling-heptane component as a whole was 96.3 %. The results are shown in Table 1.

[0180] [Working Example 2]

A polymerization was carried out in the same manner as in Working Example 1, except that the polymerization temperature was changed to 80°C. The results are shown in Table 1.

[0181] [Working Example 3]

/25

A polymerization was carried out in the same manner as in Working Example 1, except that the polymerization temperature was changed to 90°C. The results are shown in Table 1.

[0182] [Working Example 4]

[Polymerization]

Into a 2-liter-capacity autoclave were introduced 500 g of propylene and 6 liters of hydrogen, and the reaction system was heated to 60°C, after which 0.6 millimoles of triethyl aluminum, 0.6 millimoles of dicyclopentyl dimethoxy silane (DCPMS), and 0.006 millimoles-Ti, in terms of titanium atoms, of the prepolymerized catalyst (B) were introduced into the system.

[0183]

After the temperature of the system was raised to 70°C, this condition was maintained for 40 minutes to polymerize propylene. The reaction was stopped by adding a small amount of ethanol, and the pressure was brought down by releasing the non-reacted propylene. Thereafter, the white-powder-form polymer was dried under a reduced pressure. The polymerization results are shown in Table 1.

[0184] [Working Example 5]

A polymerization was carried out in the same manner as in Working Example 4, except that the polymerization temperature was changed to 80°C. The results are shown in Table 1.

[0185] [Comparative Example 1]

A polymerization was carried out in the same manner as in Working Example 1, except that, in place of DCPMS, 0.075 millimoles of cyclopentyl methyl dimethoxy silane was used, and that 500 ml of hydrogen was added. The results are shown in Table 1.

[0186] [Comparative Example 2]

A polymerization was carried out in the same manner as in Working Example 1, except that, in the place of DCPMS, 0.075 millimoles of diphenyl dimethoxy silane was used and that 700 ml of hydrogen was added. The results are shown in Table 1.

[0187] [Comparative Example 3]

[Formulation of solid titanium catalyst component (C)]

Into 500 ml of n-hexane and 0.5 moles of diethyl aluminum chloride was added 1.2 moles of diisoamyl ether drop by drop for 2 minutes at 25°C, and the mixture was reacted for 10 minutes.

[0188]

To a 2-liter reactor that had undergone a nitrogen replacement, 4.0 moles of titanium tetrachloride was added, and the system was heated to 35°C. Thereafter, the aforesaid reaction solution was added drop by drop to the system over the course of 3 hours, after which the system was kept at the same temperature for 30 more minutes. Then, the system was heated to 75°C and reacted for one more hour. The system was cooled to room temperature, and the supernatant was removed. This was followed by the addition of 1 liter of hexane, thereby washing the formed solid. This washing procedure was repeated three more times.

[0189]

One hundred grams of the obtained solid was suspended in 2 liters of n-hexane, to which 80 g of 20°C-diisooamyl ether and 180 g of titanium tetrachloride were added at room temperature within one minute. The mixture was then reacted at 65°C for 1 hour. After the reaction was over, the system was cooled to room temperature, and the supernatant was eliminated by decantation. This was followed by the addition of 2 liters of hexane, thereby washing the generated solid. Thereafter, this washing procedure was repeated 3 times, thereby obtaining a solid titanium catalyst component (C).

[0190]

[Prepolymerization of solid titanium catalyst component (C)]

Into a 2-liter autoclave equipped with a stirrer were charged 1 liter of refined hexane, 30 millimoles of diethyl aluminum chloride, and 3 g of the aforesaid solid titanium catalyst component (C) in a nitrogen atmosphere, after which 2 liters of hydrogen was added. Propylene was then supplied to the reactor and prepolymerized for 5 minutes. The pressure during the reaction was maintained at 5 kg/cm²-G.

[0191]

After the reaction was completed, the non-reacted propylene and hydrogen were eliminated, and the reactor was purged with nitrogen. A washing procedure consisting of the elimination of a supernatant and the addition of refined hexane was repeated three times, thereby obtaining a prepolymerized catalyst (D). The prepolymerized catalyst (D) was resuspended in refined decane and stored.

[0192] [Polymerization]

Into a 2-liter-capacity autoclave equipped with a stirrer was introduced 750 ml of refined n-hexane, and further introduced to it at 60°C in a propylene atmosphere were 0.75 millimoles of diethyl aluminum chloride, 0.75 millimoles of methyl p-toluate, and 1.1 g of the prepolymerized catalyst (D).

[0193]

After 8 liters of hydrogen was introduced to the autoclave and the reaction system was heated to 70°C, the system was maintained at this temperature for 4 hours to polymerize the propylene. The pressure during the polymerization was maintained at 7 kg/cm²-G. After the polymerization was finished, 200 ml of methanol was added to the system, and the temperature was raised to 80°C. Thirty minutes afterwards, 1 ml of a 20 % aqueous

solution of sodium hydroxide was added, and the pressure was released.

[0194]

After the water phase was removed, 300 ml of deionized water was added, and washing with water was carried out for 20 minutes, after which the water phase was extracted. Then, the hexane slurry was filtered, washed, and dried, thereby obtaining polypropylene powder. The results are shown in Table 1.

[0195] [Table 1]

TABLE 1

/26

	活 性 (c) *1)	MFR (d) g / 10分	嵩比重 (e) g / ml	沸騰ヘプタン 不溶成分率 (f) 重量%	(g)沸騰ヘプタン不溶部		
					結晶化度 % (h)	[M ₁]	[M ₂]
(a)							
実施例 1	20,300	12.5	0.45	96.3	75.0	0.992	0.0027
実施例 2	25,300	21.2	0.42	96.5	78.5	0.994	0.0025
実施例 3	25,500	33.4	0.40	96.9	79.3	0.995	0.0025
実施例 4	17,200	16.0	0.47	96.2	74.8	0.992	0.0029
実施例 5	22,700	23.5	0.40	96.6	78.9	0.994	0.0026
(b)							
比較例 1	19,300	11.0	0.45	90.0	65.3	0.965	0.0036
比較例 2	20,000	13.8	0.45	90.9	65.0	0.966	0.0036
比較例 3	1,000	16.0	0.35	92.5	58.5	0.980	0.0017

*1) g - PP / mmol - Ti
key: a) working example; b) comparative example; c) activity; d) 10 minutes; e) bulk specific gravity; f) percentage of component insoluble in boiling heptane, % by weight; g) portion insoluble in boiling heptane; h) crystallinity.

[Brief Explanation of the Figures]

[Figure 1] An explanatory drawing that illustrates a process of formulating an olefin polymerization catalyst employed in the preparation of propylene polymers pertaining to the present invention.

[Figure 2] An explanatory drawing that illustrates a process of formulating an olefin polymerization catalyst employed in the preparation of propylene polymers pertaining to the present invention.

[FIGURE 1]

/27

Key: A) transition metal catalyst component; B) organometallic catalyst component; C) third component; a) titanium compound; b) magnesium compound; c) electron donor; d) organoaluminum compound; e) (R^a is a secondary or tertiary hydrocarbon atom, and R^b is a hydrocarbon atom having 1 to 4 carbon atoms); f) polyether compound; g) propylene.

[FIGURE 2]

/28

Key: A) transition metal catalyst component; B) organometallic catalyst component; C) third component; a) titanium compound; b) magnesium compound; c) electron donor; d) organoaluminum compound; e) (R^a is a secondary or tertiary hydrocarbon atom, and R^b is a hydrocarbon atom having 1 to 4 carbon atoms); f) polyether compound; g) prepolymerization; h) olefin, such as 3-methyl-1-butene, etc.; i) main polymerization; j) propylene.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-25946

(43) 公開日 平成7年(1995)1月27日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 F 110/06	M J F	9053-4 J		
4/654	M F G			

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 28 頁)

(21) 出願番号 特願平5-175752
(22) 出願日 平成5年(1993)7月15日

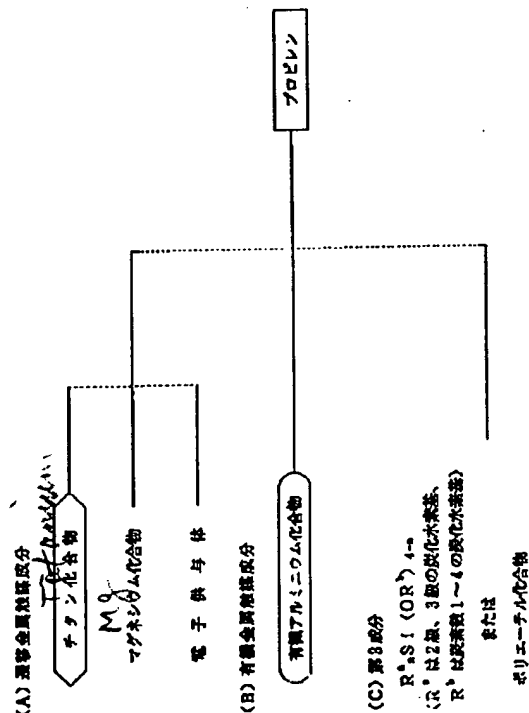
(71) 出願人 000005887
三井石油化学工業株式会社
東京都千代田区霞が関三丁目2番5号
(72) 発明者 篠崎 哲徳 *Shimosaki*
山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号
三井石油化学工業株式会社内
(72) 発明者 河北 光 *Kawakita*
山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号
三井石油化学工業株式会社内
(72) 発明者 木岡 護 *Kioka*
山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号
三井石油化学工業株式会社内
(74) 代理人 弁理士 鈴木 俊一郎

(54) 【発明の名称】 プロピレン重合体

(57) 【要約】

【構成】 230℃、2.16kg荷重におけるメルトフローレート (MFR) が0.1~500g/10分の範囲であり、沸騰ヘプタン不溶成分の¹³C-NMRスペクトルの吸収強度から求められる立体規則性が高く、かつメソ連鎖長 (α-メチル炭素が同一方向に向いているプロピレン単位連鎖長) が長く、沸騰ヘプタン不溶成分の結晶化度が60%以上であるプロピレン重合体。

【効果】 剛性および耐熱性に優れると共に、防湿性に優れている。



1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 230℃、2.16kg荷重におけるメルトフローレート（MFR）が0.1～500g/10分の範囲にあり、

沸騰ヘプタン不溶成分の¹³C-NMRスペクトルにおけるP_{mmmm}、P_wの吸収強度から下記式（1）により求められる立体規則性指標[M_s]の値が0.970～0.995の範囲にあり、

$$[M_s] = \frac{[P_{mmmm}]}{[P_w]}$$

（式中、

[P_{mmmm}]：プロピレン単位が5単位連続してイソタクチック結合した部位における第3単位目のメチル基に由来する吸収強度であり、

2

*沸騰ヘプタン不溶成分の¹³C-NMRスペクトルにおけるP_{mmmm}、P_{mmmr}、P_{mmrr}、P_{rrrr}、P_{rrmr}、P_{rrrr}、P_wの吸収強度から下記式（2）により求められる立体規則性指標[M_s]の値が0.0020～0.0050の範囲にあり、

沸騰ヘプタン不溶成分の結晶化度が60%以上であることを特徴とするプロピレン重合体；

【数1】

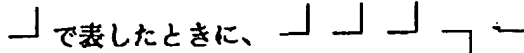
…（1）


[P_w]：プロピレン単位のメチル基に由来する吸収強度である。）


【数2】


$$[M_s] = \frac{^3[P_{mmrn}] + [P_{mrnr}] + [P_{mrrr}] + [P_{rmrr}] + [P_{rrmr}] + [P_{rrrr}]}{[P_w]} \quad \dots (2)$$


(式中、


$[P_{mmrn}]$: プロピレン単位を  で表したときに、
 示される構造を有するプロピレン単位5連鎖中の第3単位目のメチル基に由来する吸収強度であり、

$[P_{mrnr}]$: プロピレン単位を  で表したときに、
 示される構造を有するプロピレン単位5連鎖中の第3単位目のメチル基に由来する吸収強度であり、

$[P_{mrrr}]$: プロピレン単位を  で表したときに、
 示される構造を有するプロピレン単位5連鎖中の第3単位目のメチル基に由来する吸収強度であり、

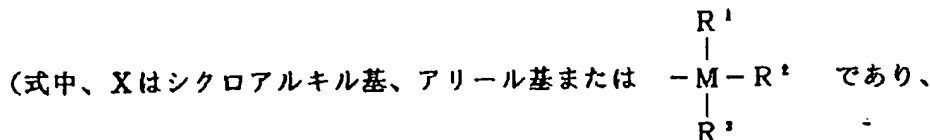
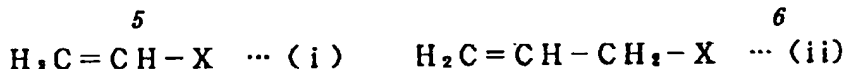
$[P_{rmrr}]$: プロピレン単位を  で表したときに、
 示される構造を有するプロピレン単位5連鎖中の第3単位目のメチル基に由来する吸収強度であり、

$[P_{rrmr}]$: プロピレン単位を  で表したときに、
 示される構造を有するプロピレン単位5連鎖中の第3単位目のメチル基に由来する吸収強度であり、

$[P_{rrrr}]$: プロピレン単位を  で表したときに、
 示される構造を有するプロピレン単位5連鎖中の第3単位目のメチル基に由来する吸収強度であり、

$[P_w]$: プロピレン単位に由来する吸収強度である。)

【請求項2】 下記式(i)または(ii)で表される化 40 プロピレン重合体；
 合物から誘導される構成単位からなる重合体を10～1 【化1】
 0000ppmの範囲の量で含有する請求項1に記載の



Mは炭素またはケイ素であり、R¹ および R² は炭化水素基であり、
R³ は水素または炭化水素基である)

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の技術分野】本発明は、プロピレン重合体に関し、さらに詳しくは、沸騰ヘプタン不溶成分の結晶化度が高く、かつ高立体規則性を有し、しかも極めて長いメソ連鎖(α-メチル炭素が同一方向に向いているプロピレン単位連鎖)を有するプロピレン重合体に関するものである。

【0002】

【発明の技術的背景】結晶性ポリプロピレンなどのポリオレフィン、周期律表第IV~VI族の遷移金属の化合物と、周期律表第I~III族の金属の有機金属化合物とからなる、いわゆるチーグラ-ナック触媒を用いオレフィンを重合することによって得られることはよく知られている。そしてこのような触媒を用いて、高立体規則性の結晶性ポリオレフィンを高重合活性で得る方法が研究されている。

【0003】たとえば、特開昭61-209207号公報、特開昭62-104810号公報、特開昭62-104811号公報、特開昭62-104812号公報、特開昭62-104813号公報、特開平1-311106号公報、特開平1-318011号公報、特開平2-166104号公報などには、チタン、マグネシウム、ハロゲンおよび電子供与体を含むチタン含有固体触媒成分と、有機アルミニウム化合物および電子供与体から形成される触媒によってオレフィンを重合すると、高い重合活性で高立体規則性のポリオレフィンが得られることが開示されている。

【0004】また、本出願人も高立体規則性の結晶性ポリオレフィンを高重合活性で得られるようなオレフィン重合触媒およびオレフィンの重合方法について、下記のように既に数多くの提案を行っている。(たとえば、特開昭50-108385号公報、特開昭50-126590号公報、特開昭51-20297号公報、特開昭51-28189号公報、特開昭51-64586号公報、特開昭51-92885号公報、特開昭51-136625号公報、特開昭52-87489号公報、特開昭52-100596号公報、特開昭52-147688号公報、特開昭52-104593号公報、特開昭53-2580号公報、特開昭53-40093号公報、特開昭53-40094号公報、特開昭53-43094号公報、特開昭55-135102号公報、特開昭55-135103号公報、特開昭55-152710号

公報、特開昭56-811号公報、特開昭56-11908号公報、特開昭56-18606号公報、特開昭58-83006号公報、特開昭58-138705号公報、特開昭58-138706号公報、特開昭58-138707号公報、特開昭58-138708号公報、特開昭58-138709号公報、特開昭58-138710号公報、特開昭58-138715号公報、特開昭58-138720号公報、特開昭58-138721号公報、特開昭58-215408号公報、特開昭59-47210号公報、特開昭59-117508号公報、特開昭59-117509号公報、特開昭59-207904号公報、特開昭59-206410号公報、特開昭59-206408号公報、特開昭59-206407号公報、特開昭61-69815号公報、特開昭61-69821号公報、特開昭61-69822号公報、特開昭61-69823号公報、特開昭63-22806号公報、特開昭63-95208号公報、特開昭63-199702号公報、特開昭63-199703号公報、特開昭63-202603号公報、特開昭63-202604号公報、特開昭63-223008号公報、特開昭63-223009号公報、特開昭63-264609号公報、特開昭64-87610号公報、特開昭64-156305号公報、特開平2-77407号公報、特開平2-84404号公報、特開平2-229807号公報、特開平2-229806号公報、特開平2-229805号公報など)ところで結晶性ポリプロピレンは、剛性が高く、一般に高い熱変形温度、融点、結晶化温度を有するため、優れた耐熱性を示し、結晶化速度が速く、透明性が高いなどの優れた性質を示す。そのため、容器やフィルムなどの種々の用途に好適に用いられている。ポリプロピレンは、結晶化度を高めると剛性や耐熱性が高まるので、結晶化度の高いポリプロピレンは、より高い剛性および耐熱性が要求される用途に用いることができる。また、従来の用途に用いる場合には、製品の薄肉化やタルクなどのフィラー配合量を低減させることができるので軽量化を図ることができる。

【0005】従来から結晶性ポリプロピレンでは、核材を配合するなどの方法で結晶化度を高めてきたが、従来の結晶性ポリプロピレンでは、NMR測定によるアイソタクチックペンタッド値が90~95%程度であり、剛性、耐熱性などの向上には限界があった。このためアイソタクチックペンタッド値の極めて高い結晶性ポリプロピレン、すなわち立体規則性の極めて高い結晶性ポリプロピレンの出現が望まれている。

【0006】また、従来の結晶性ポリプロピレンからな

7

るフィルムは、防湿性が必ずしも充分ではなく、剛性、耐熱性などに優れると共に、防湿性にも優れた結晶性がポリプロピレンの出現が望まれている。

【0007】

【発明の目的】本発明は、剛性および耐熱性に優れると共に、防湿性に優れるポリプロピレン重合体を提供することを目的としている。

【0008】

【発明の概要】本発明に係るポリプロピレン重合体は、230℃、2.16kg荷重におけるメルトフローレート (MFR) が0.1~500g/10分の範囲にあり、沸騰ヘプタン不溶成分の¹³C-NMRスペクトルにおけ*

$$[M_s] = \frac{[P_{mmmm}]}{[P_w]}$$

【0010】(式中、

P_{mmmm} : プロピレン単位が5単位連続してイソタクチック結合した部位における第3単位目のメチル基に由来する吸収強度であり、

8

* P_{mmmm} 、 P_w の吸収強度から下記式(1)により求められる立体規則性指標 $[M_s]$ の値が0.970~0.995の範囲にあり、沸騰ヘプタン不溶成分の¹³C-NMRスペクトルにおける P_{mmmm} 、 P_{mrmm} 、 P_{rrrr} 、 P_{rrmr} 、 P_{rrmr} 、 P_{rrrr} 、 P_w の吸収強度から下記式(2)により求められる立体規則性指標 $[M_s]$ の値が0.0020~0.0050の範囲にあり、沸騰ヘプタン不溶成分の結晶化度が60%以上であることを特徴としている。

【0009】

【数3】

… (1)

P_w : プロピレン単位のメチル基に由来する吸収強度である。)

【0011】

【数4】

$$[M_3] = \frac{[P_{mmmm}] + [P_{mmmr}] + [P_{mrrr}] + [P_{rmmr}] + [P_{rrmm}] + [P_{rrrr}]}{[Pw]} \quad \dots (2)$$

(式中、

$[P_{mmmr}]$: プロピレン単位を — で表したときに、 $\text{—} \text{—} \text{—} \text{—}$

で示される構造を有するプロピレン単位5連鎖中の第3単位目のメチル基に由来する吸収強度であり、

$[P_{rrmm}]$: プロピレン単位を — で表したときに、 $\text{—} \text{—} \text{—} \text{—}$

で示される構造を有するプロピレン単位5連鎖中の第3単位目のメチル基に由来する吸収強度であり、

$[P_{mrrr}]$: プロピレン単位を — で表したときに、 $\text{—} \text{—} \text{—} \text{—}$

で示される構造を有するプロピレン単位5連鎖中の第3単位目のメチル基に由来する吸収強度であり、

$[P_{rrrr}]$: プロピレン単位を — で表したときに、 $\text{—} \text{—} \text{—} \text{—}$

で示される構造を有するプロピレン単位5連鎖中の第3単位目のメチル基に由来する吸収強度であり、

$[P_{rrmm}]$: プロピレン単位を — で表したときに、 $\text{—} \text{—} \text{—} \text{—}$

で示される構造を有するプロピレン単位5連鎖中の第3単位目のメチル基に由来する吸収強度であり、

$[P_{rrrr}]$: プロピレン単位を — で表したときに、 $\text{—} \text{—} \text{—} \text{—}$

で示される構造を有するプロピレン単位5連鎖中の第3単位目のメチル基に由来する吸収強度であり、

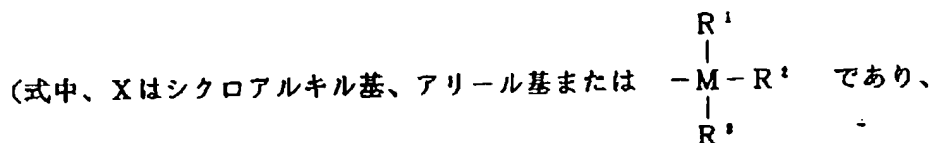
$[Pw]$: プロピレン単位のメチル基に由来する吸収強度である。))。

【0012】本発明に係るプロピレン重合体は、下記式 40 の量で含有していることが望ましい。

(1) または (II) で表される化合物から誘導される構 成単位からなる重合体を 10~10000 ppm の範囲

【0013】

【化2】



Mは炭素またはケイ素であり、 R^1 および R^2 は炭化水素基であり、
 R^3 は水素または炭化水素基である)

【0014】

【発明の具体的説明】以下本発明に係るプロピレン重合体について具体的に説明する。なお本発明において「重合」という語は、単独重合のみならず、共重合を包含した意味で用いられることがあり、また「重合体」という語は、単独重合体のみならず、共重合体を包含した意味で用いられることがある。

【0015】本発明に係るプロピレン重合体は、プロピレンの単独重合体である。このようなプロピレン重合体では、230℃、2.16kg荷重におけるメルトフローレート(MFR)が0.1~500g/10分、好ましくは0.2~300g/10分の範囲にあることが望*

*ましい。

【0016】なおメルトフローレート(MFR)は、ASTM D1238-65Tに従い230℃、2.16kg荷重の条件下に測定される。本発明に係るプロピレン重合体は、沸騰ヘプタン不溶成分の ^{13}C -NMRスペクトルにおける P_{mmmm} 、 Pw の吸収強度から下記式(1)により求められる立体規則性指標 $[\text{M}_s]$ の値が0.970~0.995、好ましくは0.980~0.995、より好ましくは0.982~0.995の範囲にある。

【0017】

【数5】

$$[\text{M}_s] = \frac{[\text{P}_{\text{mmmm}}]}{[\text{Pw}]} \cdots (1)$$

【0018】(式中、

$[\text{P}_{\text{mmmm}}]$: プロピレン単位が5単位連続してイソタクチック結合した部位における第3単位目のメチル基に由来する吸収強度

$[\text{Pw}]$: プロピレン単位のメチル基に由来する吸収強度)

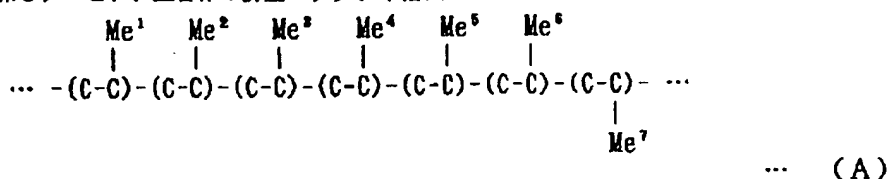
次に本発明に係るプロピレン重合体の沸騰ヘプタン不溶※

※成分の立体規則性の評価に用いられる立体規則性指標 $[\text{M}_s]$ について具体的に説明する。

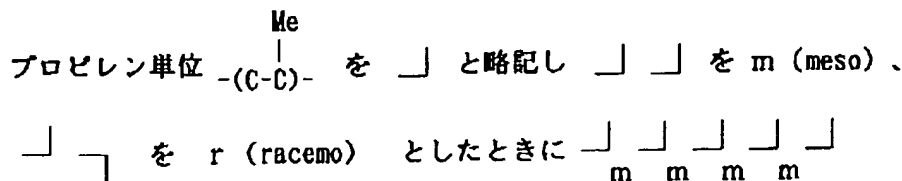
【0019】プロピレンの単独重合体は、たとえば下記式(A)のように表すことができる。

【0020】

【化3】



ここで、



【0021】で表されるプロピレン単位5連鎖中の3単位目のメチル基(たとえば Me^3 、 Me^4)に由来する ^{13}C -NMRスペクトルにおける吸収強度を P_{mmmm} とし、プロピレン単位中の全メチル基(Me^1 、 Me^2 、 Me^3 ...)に

由来する吸収強度を Pw とすると、上記式(A)で表される重合体の立体規則性は、 P_{mmmm} と Pw との比、すなわち上記式(1)から求められる値 $[\text{M}_s]$ により評価することができる。

13

【0022】したがって、本発明に係るプロピレン重合体の沸騰ヘプタン不溶成分の立体規則性は、該不溶成分の¹³C-NMRスペクトルにおけるP_{mmmm}、P_wの吸収強度から上記式(1)により求められる立体規則性指標[M_s]の値により評価することができる。

【0023】本発明に係るプロピレン重合体は、沸騰ヘプタン不溶成分の上記式(1)により求められる立体規則性指標[M_s]の値が0.970~0.995の範囲内であると共に、沸騰ヘプタン不溶成分の¹³C-NMRス*

14

*ベクトルにおけるP_{mmmm}、P_{mmmr}、P_{mmrr}、P_{mrmm}、P_{mrmm}、P_{rrrr}、P_wの吸収強度から下記式(2)により求められる立体規則性指標[M_s]の値が0.0020~0.0050、好ましくは0.0023~0.0045、より好ましくは0.0025~0.0040の範囲にある。



【0024】

【数6】



$$[M_s] = \frac{[P_{mmmm}] + [P_{mmmr}] + [P_{mmrr}] + [P_{mrmm}] + [P_{mrmm}] + [P_{rrrr}]}{[P_w]}$$

... (2)



(式中、

[P_{mmmm}] : プロピレン単位を  で表したときに、



で示される構造を有するプロピレン単位5連鎖中の第3単位目のメチル基に由来する吸収強度であり、

[P_{mmmr}] : プロピレン単位を  で表したときに、



で示される構造を有するプロピレン単位5連鎖中の第3単位目のメチル基に由来する吸収強度であり、

[P_{mmrr}] : プロピレン単位を  で表したときに、



で示される構造を有するプロピレン単位5連鎖中の第3単位目のメチル基に由来する吸収強度であり、

[P_{mrmm}] : プロピレン単位を  で表したときに、

で示される構造を有するプロピレン単位5連鎖中の第3単位目のメチル基に由来する吸収強度であり、

[P_{mrmm}] : プロピレン単位を  で表したときに、

で示される構造を有するプロピレン単位5連鎖中の第3単位目のメチル基に由来する吸収強度であり、

[P_{rrrr}] : プロピレン単位を  で表したときに、

で示される構造を有するプロピレン単位5連鎖中の第3単位目のメチル基に由来する吸収強度であり、

[P_w] : プロピレン単位の前記メチル基に由来する吸収強度である。)

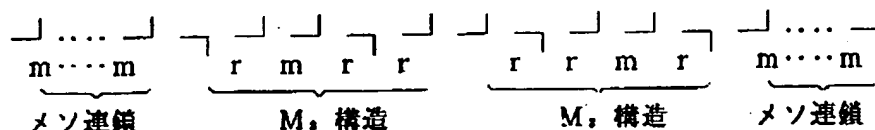
【0025】上記式(2)中、[P_{mmmm}]、[P_{mmmr}]、[P_{mmrr}]、[P_{mrmm}]、[P_{mrmm}]、[P_{rrrr}]は、プロピレン単位連鎖中における5個の連続するプロピレン単位の前記メチル基のうち、3個が同一方向、2

15

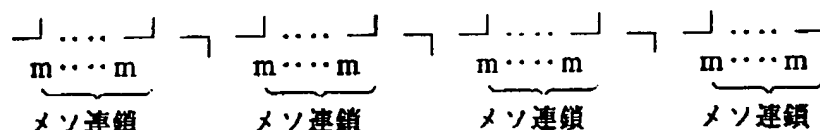
個が反対方向を向いた構造（以下「M_s 構造」ということがある）を有するプロピレン単位5連鎖中の第3単位目のメチル基に由来する吸収強度を示している。すなわち上記（2）により求められる立体規則性指標 [M_s] の値は、プロピレン単位連鎖中におけるM_s 構造の割合を示している。

【0026】本発明のプロピレン重合体は、沸騰ヘプタン不溶成分の上記式（1）により求められる立体規則性指標 [M_s] の値が0.970~0.995の範囲にあり、沸騰ヘプタン不溶成分の上記式（2）により求められる立体規則性指標 [M_s] の値が0.0020~0.0050の範囲にあるため極めて長いメソ連鎖（α-メチル炭素が同一方向に向いているプロピレン単位連鎖）を有している。

【0027】一般にポリプロピレンは、立体規則性指標 [M_s] の値が小さい方がメソ連鎖が長い。しかし立体* 構造（イ）



構造（ロ）



【0030】上記構造（イ）で表されるポリプロピレンの立体規則性指標 [M_s] の値は0.986であり、上記構造（ロ）で表されるポリプロピレンの立体規則性指標 [M_s] の値は0.985であり、構造（イ）で表されるポリプロピレンおよび構造（ロ）で表されるポリプロピレンの立体規則性指標 [M_s] の値は、ほぼ等しい値である。しかしながら、M_s 構造を有する構造（イ）で表されるポリプロピレンでは、メソ連鎖に含まれるプロピレン単位は、平均497単位であり、M_s 構造を含有しない構造（ロ）で表されるポリプロピレンでは、メソ連鎖に含まれるプロピレン単位は、平均250単位となる。すなわち、立体規則性指標 [M_s] の値が極めて大きいポリプロピレンでは、プロピレン単位連鎖中に含まれる r (racemo) で示される構造の割合が極めて小さくなるので、r (racemo) で示される構造が集中して存在するポリプロピレン（M_s 構造を有するポリプロピレン）は、r (racemo) で示される構造が分散して存在するポリプロピレン（M_s 構造を有しないポリプロピレン）より長いメソ連鎖を有することになる。

【0031】本発明のプロピレン重合体は、上記構造（イ）で示されるようなM_s 構造を有する高結晶性ポリプロピレンであり、沸騰ヘプタン不溶成分の立体規則性指標 [M_s] の値が0.970~0.995の範囲にあ

16

規則性指標 [M_s] の値が極めて大きく、立体規則性指標 [M_s] の値が非常に小さい場合には、立体規則性指標 [M_s] の値がほぼ同じであれば立体規則性指標 [M_s] の値が大きい方がメソ連鎖が長くなる場合がある。

【0028】たとえば下記に示すような構造（イ）を有するポリプロピレンと、構造（ロ）を有するポリプロピレンとを比較すると、M_s 構造を有する構造（イ）で表されるポリプロピレンは、M_s 構造を有しない構造（ロ）で表されるポリプロピレンに比べ長いメソ連鎖を有している。（ただし下記構造（イ）、構造（ロ）は、いずれも1003単位のプロピレン単位からなるものとする。）

【0029】

【化4】

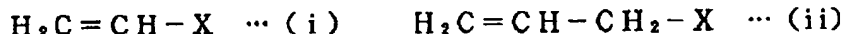
り、沸騰ヘプタン不溶成分の立体規則性指標 [M_s] の値が0.0020~0.0050の範囲にある。このような構造を有する本発明のプロピレン重合体は、理由は定かではないが、従来の高結晶性ポリプロピレンに比べて高い剛性、耐熱性および防湿性を有している。

【0032】なお、沸騰ヘプタン不溶成分の立体規則性指標 [M_s] の値が、0.0020~0.0050の範囲からはずれると、上記の特性が低下することがある。本発明ではプロピレン重合体の沸騰ヘプタン不溶成分は、以下のようにして調製される。すなわち、攪拌装置付1リットルのフラスコに、重合体試料3g、2,6-ジ tert-ブチル-4-メチルフェノール20mg、n-デカン500mlを入れ、145℃の油浴上で加熱溶解させる。重合体試料が溶解した後、約8時間かけて室温まで冷却し、続いて23℃の水浴上で8時間保持する。析出した重合体（23℃デカン不溶成分）を含むn-デカン懸濁液をG-4（またはG-2）のガラスフィルターで濾過分離し、減圧乾燥した後、重合体1.5gを6時間以上ヘプタンを用いてソックスレー抽出した沸騰ヘプタン不溶成分が試料となる。本発明に係るプロピレン重合体の沸騰ヘプタン不溶成分量は、通常80重量%以上、好ましくは90重量%以上、より好ましくは94重量%以上、さらに好ましくは95重量%以上、特に好ましくは96重量%以

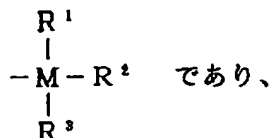
上である。なお、上記の沸騰ヘプタン不溶成分量は、23℃デカン可溶成分は、沸騰ヘプタンにも可溶と仮定して算出されるものである。

【0033】本発明においてプロピレン重合体の沸騰ヘプタン不溶成分のNMR測定は、たとえば次のようにして行われる。すなわち、該不溶成分0.35gをヘキサクロプロタジエン2.0mlに加熱溶解させる。この溶液をグラスフィルター(G2)で濾過した後、重水素化ベンゼン0.5mlを加え、内径10mmのNMRチューブに装入する。そして日本電子製GX-500型NMR測定装置を用い、120℃で¹³C-NMR測定を行う。積算回数は、10,000回以上とする。立体規則性指標[M_s]および[M_r]の値は、上記測定によって得られる各々の構造に基づくピーク強度あるいはピーク強度の総和とから求めることができる。

【0034】本発明に係るプロピレン重合体の沸騰ヘプタン不溶成分の結晶化度は、60%以上、好ましくは6*



(式中、Xはシクロアルキル基、アリール基または



Mは炭素またはケイ素であり、R¹ およびR² は炭化水素基であり、

R³ は水素または炭化水素基である)

【0038】上記式(i)において、Xで示されるシクロアルキル基としては、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基などが挙げられ、アリール基としては、フェニル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基などが挙げられる。

【0039】上記式(i)または(ii)において、R¹、R² およびR³ で示される炭化水素基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基などのアルキル基、フェニル基、ナフチル基などのアリール基、あるいはノルボルニル基などが挙げられる。さらにR¹、R² およびR³ で示される炭化水素基には、ケイ素、ハロゲンが含まれていてもよい。

【0040】このような上記式(i)または(ii)で表される化合物として具体的には、3-メチル-1-ブテン、3-メチル-1-ペンテン、3-エチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ヘキセン、4,4-ジメチル-1-ヘキセン、4,4-ジメチル-1-ペンテン、4-エチル-1-ヘキセン、3-エチル-1-ヘキセン、アリルナフタレン、アリルノルボルナン、スチレン、ジメチルスチレン類、ビニルナフタレン類、アリルトルエン類、アリルベンゼン、ビニルシクロヘキサン、ビニルシクロペンタン、ビニルシクロヘプタン、アリルトリアルキルシラン類などが例示

*5%以上、より好ましくは70%以上であることが望ましい。

【0035】結晶化度は、次のようにして測定される。すなわち、試料を180℃の加圧成形機にて厚さ1mmの角板に成形した後、直ちに水冷して得たプレスシートを用い、理学電機(株)製ロータリフレックスRU300測定装置を用いて測定することにより決定される(出力50kV、250mA)。この際の測定法としては、透過法を用い、またサンプルを回転させながら測定を行う。

【0036】本発明に係るプロピレン重合体は、下記式(i)または(ii)で表される化合物から誘導される構成単位からなる重合体を10~10000ppm、好ましくは100~5000ppmの範囲の量で含有していることが望ましい。

【0037】

【化5】

【0038】上記式(i)において、Xで示されるシクロアルキル基としては、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基などが挙げられ、アリール基としては、フェニル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基などが挙げられる。

【0039】上記式(i)または(ii)において、R¹、R² およびR³ で示される炭化水素基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基などのアルキル基、フェニル基、ナフチル基などのアリール基、あるいはノルボルニル基などが挙げられる。さらにR¹、R² およびR³ で示される炭化水素基には、ケイ素、ハロゲンが含まれていてもよい。

【0040】このような上記式(i)または(ii)で表される化合物として具体的には、3-メチル-1-ブテン、3-メチル-1-ペンテン、3-エチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ヘキセン、4,4-ジメチル-1-ヘキセン、4,4-ジメチル-1-ペンテン、4-エチル-1-ヘキセン、3-エチル-1-ヘキセン、アリルナフタレン、アリルノルボルナン、スチレン、ジメチルスチレン類、ビニルナフタレン類、アリルトルエン類、アリルベンゼン、ビニルシクロヘキサン、ビニルシクロペンタン、ビニルシクロヘプタン、アリルトリアルキルシラン類などが例示

【0041】また本発明に係るプロピレン重合体は、プロピレン以外の炭素数20以下のオレフィン、あるいは炭素数4~20のジエン化合物から誘導される構成単位を少量含有していてもよい。

【0042】このようにプロピレン重合体が、プロピレン以外のモノマー成分を少量含んでいても、上記立体規則性指標[M_s]の値および立体規則性指標[M_r]の値に実質的に影響を与えるものではない。*polypropylene*

【0043】本発明に係るプロピレン重合体では、密度が0.900~0.936g/cm³、好ましくは0.910~0.936g/cm³の範囲にあることが望ましい。また本発明に係るプロピレン重合体では、23℃デカン可溶成分量は、3.0%以下、好ましくは2.5%以下、より好ましくは2.0%以下、特に好ましくは1.5%以下であることが望ましい。

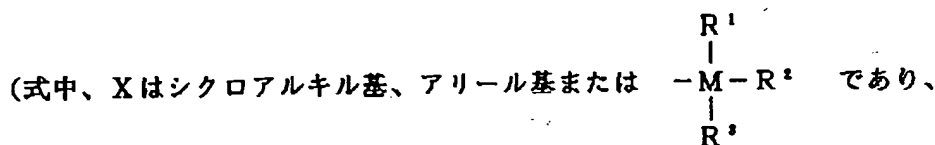
19

【0044】なお、プロピレン重合体の23℃デカン可溶成分量は、以下のようにして測定される。すなわち、攪拌装置付1リットルのフラスコに、重合体試料3g、2,6-ジ tert-ブチル-4-メチルフェノール20mg、n-デカン500mlを入れ、145℃の油浴上で加熱溶解させる。重合体試料が溶解した後、約8時間かけて室温まで冷却し、続いて23℃の水浴上で8時間保持する。析出した重合体と、溶解ポリマーを含むn-デカン懸濁液とをG-4（またはG-2）のガラスフィルターで濾過分離する。得られた溶液を10mmHg、150℃で、恒量になるまで乾燥し、その重量を測定して、前記混合溶媒中への重合体の可溶成分量とし、試料重合体の重量に対する百分率として算出する。

【0045】本発明に係るプロピレン重合体の沸騰ヘプタン不溶成分の135℃での半結晶化時間は、500秒以下、好ましくは100秒以下、より好ましくは80秒以下、特に好ましくは70秒以下であることが望ましい。

【0046】なお、プロピレン重合体の沸騰ヘプタン不溶成分の135℃での半結晶化時間は、以下のようにして測定される。すなわちパーキンエルマー社製示差熱計を用いて、135℃における上記重合体の沸騰ヘプタン不溶成分の結晶化による発熱量と時間との関係を測定し、発熱量が総発熱量の50%に達するまでに要する時間をもって半結晶化時間とする。

【0047】本発明に係るプロピレン重合体では、沸騰ヘプタン不溶成分の融点と結晶化温度との差は、45℃以下、好ましくは43℃以下、より好ましくは40℃以下であることが望ましい。



Mは炭素またはケイ素であり、R¹ および R² は炭化水素基であり、

R³ は水素または炭化水素基である)

【0051】 [II] 有機金属触媒成分 (b) と、 [II] 上記式 (iii) で示されるケイ素化合物 (c) または複数の原子を介して存在する2個以上のエーテル結合を有する化合物 (d) とから形成されるオレフィン重合触媒の存在下に、プロピレンを重合させることにより製造することができる。

【0052】 図1および図2に本発明に係るプロピレン重合体の製造に使用されるオレフィン重合触媒の調製工程を示す。以下に本発明に係るプロピレン重合体の製造に使用されるオレフィン重合触媒を形成する各成分につ

20

* 【0048】 本発明に係るプロピレン重合体の135℃のデカリン中で測定される極限粘度 [η] は、通常30~0.001dl/g、好ましくは10~0.01dl/g、特に好ましくは8~0.05dl/gの範囲にあることが望ましい。

【0049】 このような本発明に係るプロピレン重合体は、たとえば、[Ia] マグネシウム、チタン、ハロゲンおよび電子供与体を必須成分として含有する固体状チタン触媒成分 (a) と、 [II] 有機金属触媒成分 (b) と、 [III] 下記式 (iii) で示されるケイ素化合物 (c) または複数の原子を介して存在する2個以上のエーテル結合を有する化合物 (d) と



(式中、nは1、2または3であり、nが1のとき、R^a は2級または3級の炭化水素基であり、nが2または3のとき、R^a の少なくとも1つは2級または3級の炭化水素基であり、R^a は同一であっても異なってもよく、R^b は炭素数1~4の炭化水素基であって、4-nが2または3であるとき、R^b は同一であっても異なってもよい。) から形成されるオレフィン重合触媒の存在下に、好ましくは [Ib] マグネシウム、チタン、ハロゲンおよび電子供与体を必須成分として含有する固体状チタン触媒成分 (a) と、有機金属触媒成分 (b) との存在下に、下記式 (i) または (ii) で表されるオレフィンから選ばれる少なくとも1種のオレフィンを予備重合してなる予備重合触媒成分と、

【0050】

【化6】

いて具体的に説明する。

【0053】 固体状チタン触媒成分 (a) は、下記のようなマグネシウム化合物、チタン化合物および電子供与体を接触させることにより調製することができる。固体状チタン触媒成分 (a) の調製に用いられるチタン化合物として具体的には、たとえば、次式で示される4価のチタン化合物を挙げることができる。



(式中、Rは炭化水素基であり、Xはハロゲン原子であり、gは0≤g≤4である。)

リブチルアミン、トリベンジルアミンなどのアミン類；
 ピロール、メチルピロール、ジメチルピロールなどのピ
 ロール類；ピロリン；ピロリジン；インドール；ピリジ
 ン、メチルピリジン、エチルピリジン、プロピルピリジ
 ン、ジメチルピリジン、エチルメチルピリジン、トリメ
 チルピリジン、フェニルピリジン、ベンジルピリジン、
 塩化ピリジンなどのピリジン類；ピベリジン類、キノリ
 ン類、イソキノリン類などの含窒素環状化合物；テトラ
 ヒドロフラン、1,4-シネオール、1,8-シネオール、ピノ
 ールフラン、メチルフラン、ジメチルフラン、ジフェニ
 ルフラン、ベンゾフラン、クマラン、フタラン、テトラ
 ヒドロピラン、ピラン、ジテドロピランなどの環状含酸
 素化合物；メタノール、エタノール、プロパノール、ベン
 タノール、ヘキサノール、オクタノール、2-エチルヘ
 キサノール、ドデカノール、オクタデシルアルコール、
 オレイルアルコール、ベンジルアルコール、フェニルエ
 チルアルコール、クミルアルコール、イソプロピルアル
 コール、イソプロピルベンジルアルコールなどの炭素数
 1~18のアルコール類；フェノール、クレゾール、キシ
 レノール、エチルフェノール、プロピルフェノール、
 ノニルフェノール、クミルフェノール、ナフトールなど
 の低級アルキル基を有してもよい炭素数6~20のフェ
 ノール類；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソ
 プチルケトン、アセトフェノン、ベンゾフェノン、アセ
 チルアセトン、ベンゾキノンなどの炭素数3~15のケ
 トン類；アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、オ
 クチルアルデヒド、ベンズアルデヒド、トルアルデヒ
 ド、ナフトアルデヒドなどの炭素数2~15のアルデヒ
 ド類；ギ酸メチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ビニ
 ル、酢酸プロピル、酢酸オクチル、酢酸シクロヘキシ
 ル、プロピオン酸エチル、酪酸メチル、吉草酸エチル、
 クロル酢酸メチル、ジクロル酢酸エチル、メタクリル酸
 メチル、クロトン酸エチル、シクロヘキサカルボン酸
 エチル、安息香酸メチル、安息香酸エチル、安息香酸プロ
 ピル、安息香酸ブチル、安息香酸オクチル、安息香酸
 シクロヘキシル、安息香酸フェニル、安息香酸ベンジ
 ル、トルイル酸メチル、トルイル酸エチル、トルイル酸
 アミル、エチル安息香酸エチル、アニス酸メチル、マレ
 イン酸 α -ブチル、メチルマロン酸ジイソブチル、シクロ
 ヘキセンカルボン酸 γ -ヘキシル、ナジック酸ジエチ
 ル、テトラヒドロフタル酸ジイソプロピル、フタル酸ジ
 エチル、フタル酸ジイソブチル、フタル酸 γ -ブチル、
 フタル酸 β -2-エチルヘキシル、 γ -ブチロラクトン、 δ -
 バレロラクトン、クマリン、フタリド、炭酸エチルなど
 の炭素数2~30の有機酸エステル；アセチルクロリ
 ド、ベンゾイルクロリド、トルイル酸クロリド、アニス
 酸クロリドなどの炭素数2~15の酸ハライド類；メチ
 ルエーテル、エチルエーテル、イソプロピルエーテル、
 ブチルエーテル、アミルエーテル、アニソール、ジフェ
 ニルエーテルエポキシ α -メンタンなどの炭素数2~2

0のエーテル類；2-イソベンチル-2-イソプロピル-1,3-
 ジメトキシプロパン、2,2-イソブチル-1,3-ジメトキシ
 プロパン、2,2-イソプロピル-1,3-ジメトキシプロパ
 ン、2-シクロヘキシルメチル-2-イソプロピル-1,3-ジメ
 トキシプロパン、2,2-イソベンチル-1,3-ジメトキシ
 プロパン、2-イソブチル-2-イソプロピル-1,3-ジメトキシ
 プロパン、2-シクロヘキシル-2-イソプロピル-1,3-ジメ
 トキシプロパン、2-シクロペンチル-2-イソプロピル-1,
 3-ジメトキシプロパン、2,2-ジシクロペンチル-1,3-ジ
 メトキシプロパン、1,2-ビス-メトキシメチル-ビスシクロ
 -[2,2,1]-ヘプタン、ジフェニルジメトキシシラン、イ
 ソプロピル- α -ブチルジメトキシシラン、2,2-ジイソ
 プチル-1,3-ジメトキシシクロヘキササン、2-イソベンチル
 -2-イソプロピル-1,3-ジメトキシシクロヘキササンなどの
 ジエーテル類；酢酸アミド、安息香酸アミド、トルイル
 酸アミドなどの酸アミド類；アセトニトリル、ベンゾニ
 トリル、トルニトリルなどのニトリル類；無水酢酸、無
 水フタル酸、無水安息香酸などの酸無水物などが用いら
 れる。

【0065】また電子供与体として、後述するような一
 般式 (iii) で示されるケイ素化合物を用いることもで
 ける。また上記のようなチタン化合物、マグネシウム化
 合物および電子供与体を接触させる際に、下記のような
 担体化合物を用い、担体担持型の固体状チタン触媒成分
 (a) を調製することもできる。

【0066】このような担体化合物としては、 Al_2O_3 、 SiO_2 、 B_2O_3 、 MgO 、 CaO 、 TiO_2 、 ZnO 、 ZnO_2 、 SnO_2 、 BaO 、 ThO およびスチレ
 ン-ジビニルベンゼン共重合体などの樹脂などを挙げる
 ことができる。これら担体化合物の中でも、好ましくは
 SiO_2 、 Al_2O_3 、 MgO 、 ZnO 、 ZnO_2 などを挙
 げることができる。

【0067】なお、上記の成分は、たとえばケイ素、リ
 ン、アルミニウムなどの他の反応試剤の存在下に接触さ
 せてもよい。固体状チタン触媒成分 (a) の製造方法
 は、上記したようなチタン化合物、マグネシウム化合物
 および電子供与体を接触させることなどにより製造する
 ことができ、公知の方法を含むあらゆる方法を採用する
 ことができる。

【0068】これら固体状チタン触媒成分 (a) の具体
 的な製造方法を数例挙げて以下に簡単に述べる。

(1) マグネシウム化合物、電子供与体および炭化水素溶
 媒からなる溶液を、有機金属化合物と接触反応させて固
 体を析出させた後、または析出させながらチタン化合物
 と接触反応させる方法。

【0069】(2) マグネシウム化合物と電子供与体から
 なる錯体を有機金属化合物と接触、反応させた後、チタ
 ン化合物を接触反応させる方法。

(3) 無機担体と有機マグネシウム化合物との接触物に、
 チタン化合物および好ましくは電子供与体を接触反応さ

25

せる方法。この際、あらかじめ該接触物をハロゲン含有化合物および／または有機金属化合物と接触反応させてもよい。

【0070】(4) マグネシウム化合物、電子供与体、場合によっては更に炭化水素溶媒を含む溶液と無機または有機担体との混合物から、マグネシウム化合物の担持された無機または有機担体を得、次いでチタン化合物を接触させる方法。

【0071】(5) マグネシウム化合物、チタン化合物、電子供与体、場合によっては更に炭化水素溶媒を含む溶液と無機または有機担体との接触により、マグネシウム、チタンの担持された固体状チタン触媒成分を得る方法。

【0072】(6) 液状状態の有機マグネシウム化合物をハロゲン含有チタン化合物と接触反応させる方法。このとき電子供与体を少なくとも1回は用いる。

(7) 液状状態の有機マグネシウム化合物をハロゲン含有化合物と接触反応後、チタン化合物を接触させる方法。このとき電子供与体を少なくとも1回は用いる。

【0073】(8) アルコキシ基含有マグネシウム化合物をハロゲン含有チタン化合物と接触反応する方法。このとき電子供与体を少なくとも1回は用いる。

(9) アルコキシ基含有マグネシウム化合物および電子供与体からなる錯体をチタン化合物と接触反応する方法。

【0074】(10) アルコキシ基含有マグネシウム化合物および電子供与体からなる錯体を有機金属化合物と接触後チタン化合物と接触反応させる方法。

(11) マグネシウム化合物と、電子供与体と、チタン化合物とを任意の順序で接触、反応させる方法。この反応は、各成分を電子供与体および／または有機金属化合物やハロゲン含有ケイ素化合物などの反応助剤で予備処理してもよい。なお、この方法においては、上記電子供与体を少なくとも一回は用いることが好ましい。

【0075】(12) 還元能を有しない液状のマグネシウム化合物と液状チタン化合物とを、好ましくは電子供与体の存在下で反応させて固体状のマグネシウム・チタン複合体を析出させる方法。

【0076】(13) (12) で得られた反応生成物に、チタン化合物をさらに反応させる方法。

(14) (11) あるいは(12) で得られる反応生成物に、電子供与体およびチタン化合物をさらに反応させる方法。

【0077】(15) マグネシウム化合物と好ましくは電子供与体と、チタン化合物とを粉砕して得られた固体状物を、ハロゲン、ハロゲン化合物および芳香族炭化水素のいずれかで処理する方法。なお、この方法においては、マグネシウム化合物のみを、あるいはマグネシウム化合物と電子供与体とからなる錯化合物を、あるいはマグネシウム化合物とチタン化合物を粉砕する工程を含んでもよい。また、粉砕後に反応助剤で予備処理し、次いでハロゲンなどで処理してもよい。反応助剤としては、有機

26

金属化合物あるいはハロゲン含有ケイ素化合物などが挙げられる。

【0078】(16) マグネシウム化合物を粉砕した後、チタン化合物と接触・反応させる方法。この際、粉砕時および／または接触・反応時に電子供与体や、反応助剤を用いることが好ましい。

【0079】(17) 上記(11)～(16) で得られる化合物をハロゲンまたはハロゲン化合物または芳香族炭化水素で処理する方法。

(18) 金属化合物、有機マグネシウムおよびハロゲン含有化合物との接触反応物を、好ましくは電子供与体およびチタン化合物と接触させる方法。

【0080】(19) 有機酸のマグネシウム塩、アルコキシマグネシウム、アリーロキシマグネシウムなどのマグネシウム化合物を、チタン化合物および／またはハロゲン含有炭化水素および好ましくは電子供与体と反応させる方法。

【0081】(20) マグネシウム化合物とアルコキシチタンとを少なくとも含む炭化水素溶液と、チタン化合物および／または電子供与体とを接触させる方法。この際ハロゲン含有ケイ素化合物などのハロゲン含有化合物を共存させることが好ましい。

【0082】(21) 還元能を有しない液状状態のマグネシウム化合物と有機金属化合物とを反応させて固体状のマグネシウム・金属（アルミニウム）複合体を析出させ、次いで、電子供与体およびチタン化合物を反応させる方法。

【0083】固体状チタン触媒成分(a)を調製する際に用いられる上記各成分の使用量は、調製方法によって異なり一概に規定できないが、たとえばマグネシウム化合物1モル当り、電子供与体は0.01～10モル、好ましくは0.1～5モルの量で用いられ、チタン化合物は0.01～1000モル、好ましくは0.1～200モルの量で用いられる。

【0084】このようにして得られる固体状チタン触媒成分(a)は、マグネシウム、チタン、ハロゲンおよび電子供与体を必須成分として含有している。この固体状チタン触媒成分(a)において、ハロゲン/チタン(原子比)は約2～200、好ましくは約4～100の範囲にあり、前記電子供与体/チタン(モル比)は約0.01～100、好ましくは約0.02～10の範囲にあり、マグネシウム/チタン(原子比)は約1～100、好ましくは約2～50の範囲にあることが望ましい。

【0085】このような固体状チタン触媒成分(a)(触媒成分[Ia])は、該固体状チタン触媒成分(a)と下記有機金属触媒成分(b)との存在下、オレフィンの予備重合を行うことにより得られる[Ib]予備重合触媒成分として重合に用いることが望ましい。

【0086】[Ib]予備重合触媒成分の調製に用いられる有機金属触媒成分(b)としては、周期律表第I族

～第III族金属の有機金属化合物が用いられ、具体的には、下記のような化合物が用いられる。

【0087】(b-1) 一般式 $R^1 \cdot A1(OR^2)_m \cdot H_n \cdot X_q$

(式中、 R^1 および R^2 は炭素原子を通常1～15個、好ましくは1～4個含む炭化水素基であり、これらは互いに同一でも異なってもよい。 X はハロゲン原子を表し、 $0 < m \leq 3$ 、 n は $0 \leq n < 3$ 、 p は $0 \leq p < 3$ 、 q は $0 \leq q < 3$ の数であり、かつ $m + n + p + q = 3$ である。) で表される有機アルミニウム化合物。

【0088】(b-2) 一般式 $M^1 A1 R^1$

(式中、 M^1 はLi、Na、Kであり、 R^1 は前記と同じである。) で表される第I族金属とアルミニウムとの錯アルキル化物。

【0089】(b-3) 一般式 $R^1 R^2 M^2$

(式中、 R^1 および R^2 は上記と同様であり、 M^2 はMg、ZnまたはCdである。) で表される第II族または第III族のジアルキル化合物。

【0090】前記の(b-1)に属する有機アルミニウム化合物としては、次のような化合物を例示できる。

一般式 $R^1 \cdot A1(OR^2)_m$

(式中、 R^1 および R^2 は前記と同様であり、 m は好ましくは $1.5 \leq m \leq 3$ の数である。) で表される化合物。

一般式 $R^1 \cdot A1 X_m$

(式中、 R^1 は前記と同様であり、 X はハロゲンであり、 m は好ましくは $0 < m < 3$ である。) で表される化合物。

一般式 $R^1 \cdot A1 H_m$

(式中、 R^1 は前記と同様であり、 m は好ましくは $2 \leq m < 3$ である。) で表される化合物。

一般式 $R^1 \cdot A1(OR^2)_m \cdot X_q$

(式中、 R^1 および R^2 は前記と同様であり、 X はハロゲン、 $0 < m \leq 3$ 、 $0 \leq n < 3$ 、 $0 \leq q < 3$ であり、かつ $m + n + q = 3$ である。) で表される化合物などを挙げることができる。

【0091】(b-1)に属するアルミニウム化合物としては、より具体的には、トリエチルアルミニウム、トリブチルアルミニウムなどのトリアルキルアルミニウム；トリイソブチルアルミニウムなどのトリアルケニルアルミニウム；ジエチルアルミニウムエトキシド、ジブチルアルミニウムブトキシドなどのジアルキルアルミニウムアルコキシド；エチルアルミニウムセスキエトキシド、ブチルアルミニウムセスキブトキシドなどのアルキルアルミニウムセスキアルコキシド； $R^1 \cdot A1(OR^2)_m$ 、 $R^1 \cdot A1 X_m$ 、 $R^1 \cdot A1 H_m$ などなどで表される平均組成を有する部分的にアルコキシ化されたアルキルアルミニウム；ジエチルアルミニウムクロリド、ジブチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムブロミドなどのジアルキルアルミニウムハライド；エチルアルミニウムセスキクロリド、ブチルアルミニウムセスキクロリド、エチルアルミニウムセスキ

ブロミドなどのアルキルアルミニウムセスキハライド；エチルアルミニウムジクロリド、ブチルアルミニウムジクロリド、ブチルアルミニウムジブロミドなどのアルキルアルミニウムジハライドなどの部分的にハロゲン化されたアルキルアルミニウム；ジエチルアルミニウムヒドリド、ジブチルアルミニウムヒドリドなどのジアルキルアルミニウムヒドリド；エチルアルミニウムジヒドリド、ブチルアルミニウムジヒドリドなどのアルキルアルミニウムジヒドリドなどその他の部分的に水素化されたアルキルアルミニウム；エチルアルミニウムエトキシクロリド、ブチルアルミニウムブトキシクロリド、エチルアルミニウムエトキシブロミドなどの部分的にアルコキシ化およびハロゲン化されたアルキルアルミニウムを挙げることができる。

【0092】また(b-1)に類似する化合物としては、酸素原子や窒素原子を介して2以上のアルミニウムが結合した有機アルミニウム化合物を挙げることができる。このような化合物としては、たとえば、 $(C_2H_5)_2 A1 O A1 (C_2H_5)_2$ 、 $(C_4H_9)_2 A1 O A1 (C_4H_9)_2$ 、 $(C_2H_5)_2 A1 N (C_2H_5)_2 A1 (C_2H_5)_2$ などの他に、メチルアルミノオキサンなどのアルミノオキサン類を挙げることができる。

【0093】前記(b-2)に属する化合物としては、 $Li A1 (C_2H_5)_4$ 、 $Li A1 (C_4H_9)_4$ などを挙げることができる。

【0094】これらの中では有機アルミニウム化合物が好ましく用いられる。【1b】予備重合触媒成分の調製に用いられるオレフィンとしては、上記式(1)または(11)で表される化合物が好ましく用いられ、具体的には3-メチル-1-ブテン、3-メチル-1-ペンテン、3-エチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ヘキセン、4,4-ジメチル-1-ヘキセン、4,4-ジメチル-1-ペンテン、4-エチル-1-ヘキセン、3-エチル-1-ヘキセン、アリルナフタレン、アリルノルボルナン、スチレン、ジメチルスチレン類、ビニルナフタレン類、アリルトルエン類、アリルベンゼン、ビニルシクロヘキサン、ビニルシクロペンタン、ビニルシクロヘプタン、アリルトリアルキルシラン類などの分岐構造を有するオレフィンが挙げられる。これらの中では3-メチル-1-ブテン、3-メチル-1-ペンテン、3-エチル-1-ヘキセン、ビニルシクロヘキサン、アリルトリメチルシラン、ジメチルスチレンなどが好ましく、3-メチル-1-ブテン、ビニルシクロヘキサン、アリルトリメチルシランがより好ましく、3-メチル-1-ブテンが特に好ましい。

【0095】これらの他、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-オクテン、1-ヘキサデセン、1-エイコセンなどの直鎖状のオレフィンを併用することができる。予備重合では、プロピレンの本重合における系内の触媒濃度よりもかなり高濃度で触媒を用いることができる。

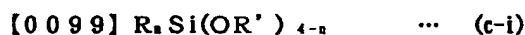
【0096】予備重合における固体状チタン触媒成分

29

(a) の濃度は、後述する不活性化炭化水素媒体 1 リットル当り、チタン原子換算で、通常約 0.01~200 ミリモル、好ましくは約 0.05~100 ミリモルの範囲にあることが望ましい。

【0097】有機金属触媒成分 (b) の量は、固体状チタン触媒成分 (a) 1 g 当り 0.1~1000 g、好ましくは 0.3~500 g の重合体が生成するような量であればよく、固体状チタン触媒成分 (a) 中のチタン原子 1 モル当り、通常約 0.1~100 ミリモル、好ましくは約 0.5~50 ミリモルの範囲とすることが望ましい。

【0098】また予備重合を行う際には、固体状チタン触媒成分 (a)、有機金属触媒成分 (b) の他に電子供与体 (e) を用いてもよい。この電子供与体 (e) として、具体的には、先に固体状チタン触媒成分 (a) を調製する際に用いた電子供与体、後述する式 (III) で示されるケイ素化合物 (c) および複数の原子を介して存在する 2 個以上のエーテル結合を有する化合物 (d)、さらには下記式 (c-i) で表される有機ケイ素化合物を挙げることができる。



(式中、R および R' は炭化水素基であり、 $0 < n < 4$ である)

なお、この式 (c-i) で示される有機ケイ素化合物としては、後述する式 (III) で示されるケイ素化合物 (c) は含まれない。

【0100】このような一般式 (c-i) で示される有機ケイ素化合物としては、具体的には、トリメチルメトキシシラン、トリメチルエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジイソプロピルジメトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、フェニルメチルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、ビス α -トリルジメトキシシラン、ビス α -トリルジメトキシシラン、ビス ρ -トリルジメトキシシラン、ビス ρ -トリルジエトキシシラン、ビスエチルフェニルジメトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、 α -プロピルトリエトキシシラン、デシルトリメトキシシラン、デシルトリエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、 γ -クロルプロピルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、 α -ブチルトリエトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、クロルトリエトキシシラン、エチルトリイソプロポキシシラン、ビニルトリブトキシシラン、ケイ酸エチル、ケイ酸ブチル、トリメチルフェノキシシラン、メチルトリアリロキシ(allyloxy)シラン、ビニルトリス(β -メトキシエトキシシラン)、ビニルトリアセトキシシラン、ジメチルテトラエトキシジシロキサンなどが挙げられる。

30

【0101】これらの電子供与体 (e) は、単独であるいは 2 種以上併用して用いることができる。この電子供与体 (e) は、固体状チタン触媒成分 (a) 中のチタン原子 1 モル当り 0.1~50 モル、好ましくは 0.5~30 モル、さらに好ましくは 1~10 モルの量で用いられる。

【0102】予備重合は、不活性化炭化水素媒体に上記式 (I) または (II) で表されるオレフィンおよび上記触媒成分を加え、温和な条件下で行うことが好ましい。この際用いられる不活性化炭化水素媒体としては、具体的には、プロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、ドデカン、灯油などの脂肪族炭化水素；シクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロペンタンなどの脂環族炭化水素；ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素；エチレンクロリド、クロルベンゼンなどのハロゲン化炭化水素、あるいはこれらの接触物などを挙げることができる。これらの不活性化炭化水素媒体のうちでは、特に脂肪族炭化水素を用いることが好ましい。

【0103】予備重合の際の反応温度は、生成する予備重合体は実質的に不活性化炭化水素媒体中に溶解しないような温度であればよく、通常約 -20~+100℃、好ましくは約 -20~+80℃、さらに好ましくは 0~+40℃ の範囲にあることが望ましい。なお、予備重合においては、水素のような分子量調節剤を用いることもできる。

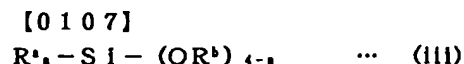
【0104】予備重合は、上記のような固体状チタン触媒成分 (a) 1 g 当り約 0.1~1000 g、好ましくは約 0.3~500 g の重合体が生成するように行うことが望ましい。予備重合量をあまり多くすると、本重合における (共) 重合体の生成効率が低下することがあり、得られる (共) 重合体からフィルムなどを成形した場合に、フィッシュアイが発生し易くなることがある。

【0105】このような予備重合は回分式や連続式で行うことができる。本発明に係るプロピレン重合体の製造に用いられるオレフィン重合触媒は、上記 [I a] 固体状チタン触媒成分または [I b] 予備重合触媒成分と、

[II] 有機金属触媒成分と、[III] ケイ素化合物 (c) または複数の原子を介して存在する 2 個以上のエーテル結合を有する化合物 (d) とから形成されている。

【0106】[II] 有機金属触媒成分としては、前述した [I b] 予備重合触媒成分の調製に用いた (b) 有機金属触媒成分と同様のものを使用することができる。

[III] ケイ素化合物 (c) は、下記式 (III) で示される化合物である。



(式中、n は 1、2 または 3 であり、n が 1 のとき、R' は 2 級または 3 級の炭化水素基であり、n が 2 または

3のとき、R^aの少なくとも1つは2級または3級の炭化水素基であり、R^aは同一であっても異なってもよく、R^bは炭素数1~4の炭化水素基であって、4-nが2または3であるとき、R^bは同一であっても異なってもよい。))

この式(iii)で示されるケイ素化合物(c)において、2級または3級の炭化水素基としては、シクロペンチル基、シクロペンテニル基、シクロペンタジエニル基、置換基を有するこれらの基あるいはS1に隣接する炭素が2級または3級である炭化水素基が挙げられる。より具体的に、置換シクロペンチル基としては、2-メチルシクロペンチル基、3-メチルシクロペンチル基、2-エチルシクロペンチル基、2-n-ブチルシクロペンチル基、2,3-ジメチルシクロペンチル基、2,4-ジメチルシクロペンチル基、2,5-ジメチルシクロペンチル基、2,3-ジエチルシクロペンチル基、2,3,4-トリメチルシクロペンチル基、2,3,5-トリメチルシクロペンチル基、2,3,4-トリエチルシクロペンチル基、テトラメチルシクロペンチル基、テトラエチルシクロペンチル基などのアルキル基を有するシクロペンチル基を例示することができる。

【0108】置換シクロペンテニル基としては、2-メチルシクロペンテニル基、3-メチルシクロペンテニル基、2-エチルシクロペンテニル基、2-n-ブチルシクロペンテニル基、2,3-ジメチルシクロペンテニル基、2,4-ジメチルシクロペンテニル基、2,5-ジメチルシクロペンテニル基、2,3,4-トリメチルシクロペンテニル基、2,3,5-トリメチルシクロペンテニル基、2,3,4-トリエチルシクロペンテニル基、テトラメチルシクロペンテニル基、テトラエチルシクロペンテニル基などのアルキル基を有するシクロペンテニル基を例示することができる。

【0109】置換シクロペンタジエニル基としては、2-メチルシクロペンタジエニル基、3-メチルシクロペンタジエニル基、2-エチルシクロペンタジエニル基、2-n-ブチルシクロペンテニル基、2,3-ジメチルシクロペンタジエニル基、2,4-ジメチルシクロペンタジエニル基、2,5-ジメチルシクロペンタジエニル基、2,3-ジエチルシクロペンタジエニル基、2,3,4-トリメチルシクロペンタジエニル基、2,3,5-トリメチルシクロペンタジエニル基、2,3,4-トリエチルシクロペンタジエニル基、2,3,4,5-テトラメチルシクロペンタジエニル基、1,2,3,4,5-ペンタメチルシクロペンタジエニル基、1,2,3,4,5-ペンタエチルシクロペンタジエニル基などのアルキル基を有するシクロペンタジエニル基を例示することができる。

【0110】またS1に隣接する炭素が2級炭素である炭化水素基としては、i-プロピル基、s-ブチル基、s-アミル基、α-メチルベンジル基などを例示することができ、S1に隣接する炭素が3級炭素である炭化水素基としては、t-ブチル基、t-アミル基、α, α'-ジメチルベンジル基、アドマンチル基などを例示することができ

る。

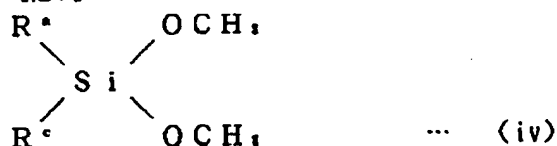
【0111】このような式(iii)で示されるケイ素化合物(c)は、nが1である場合には、シクロペンチルトリメトキシシラン、2-メチルシクロペンチルトリメトキシシラン、2,3-ジメチルシクロペンチルトリメトキシシラン、シクロペンチルトリエトキシシラン、iso-ブチルトリエトキシシラン、t-ブチルトリエトキシシラン、シクロヘキシルトリメトキシシラン、シクロヘキシルトリエトキシシラン、2-ノルボルナントリメトキシシラン、2-ノルボルナントリエトキシシランなどのトリアルコキシシラン類が例示される。

【0112】nが2である場合には、ジシクロペンチルジエトキシシラン、t-ブチルメチルジメトキシシラン、t-ブチルメチルジエトキシシラン、t-アミルメチルジエトキシシラン、ジシクロヘキシルジメトキシシラン、シクロヘキシルメチルジメトキシシラン、シクロヘキシルメチルジエトキシシラン、2-ノルボルナンメチルジメトキシシランなどのジアルコキシシラン類が例示される。

【0113】nが2である場合には、式(iii)で示されるケイ素化合物(c)は、下記式(iv)で示されるジメトキシ化合物であることが好ましい。

【0114】

【化7】



【0115】式中、R^aおよびR^bは、それぞれ独立に、シクロペンチル基、置換シクロペンチル基、シクロペンテニル基、置換シクロペンテニル基、シクロペンタジエニル基、置換シクロペンタジエニル基、あるいは、S1に隣接する炭素が2級炭素または3級炭素である炭化水素基を示す。

【0116】このような式(iv)で示されるケイ素化合物としては、たとえば、ジシクロペンチルジメトキシシラン、ジシクロペンテニルジメトキシシラン、ジシクロペンタジエニルジメトキシシラン、ジt-ブチルジメトキシシラン、ジ(2-メチルシクロペンチル)ジメトキシシラン、ジ(3-メチルシクロペンチル)ジメトキシシラン、ジ(2-エチルシクロペンチル)ジメトキシシラン、ジ(2,3-ジメチルシクロペンチル)ジメトキシシラン、ジ(2,4-ジメチルシクロペンチル)ジメトキシシラン、ジ(2,5-ジメチルシクロペンチル)ジメトキシシラン、ジ(2,3-ジエチルシクロペンチル)ジメトキシシラン、ジ(2,3,4-トリメチルシクロペンチル)ジメトキシシラン、ジ(2,3,5-トリメチルシクロペンチル)ジメトキシシラン、ジ(2,3,4-トリエチルシクロペンチル)ジメトキシシラン、ジ(テトラメチルシクロペンチル)ジメトキシシラン、ジ(テトラエチルシクロペンチル)ジメト

33

キシシラン、ジ (2-メチルシクロペンテニル) ジメトキシシラン、ジ (3-メチルシクロペンテニル) ジメトキシシラン、ジ (2-エチルシクロペンテニル) ジメトキシシラン、ジ (2- η -ブチルシクロペンテニル) ジメトキシシラン、ジ (2,3-ジメチルシクロペンテニル) ジメトキシシラン、ジ (2,4-ジメチルシクロペンテニル) ジメトキシシラン、ジ (2,5-ジメチルシクロペンテニル) ジメトキシシラン、ジ (2,3,4-トリメチルシクロペンテニル) ジメトキシシラン、ジ (2,3,5-トリメチルシクロペンテニル) ジメトキシシラン、ジ (2,3,4-トリエチルシクロペンテニル) ジメトキシシラン、ジ (テトラメチルシクロペンテニル) ジメトキシシラン、ジ (テトラエチルシクロペンテニル) ジメトキシシラン、ジ (2-メチルシクロペンタジエニル) ジメトキシシラン、ジ (3-メチルシクロペンタジエニル) ジメトキシシラン、ジ (2-エチルシクロペンタジエニル) ジメトキシシラン、ジ (2- η -ブチルシクロペンテニル) ジメトキシシラン、ジ (2,3-ジメチルシクロペンタジエニル) ジメトキシシラン、ジ (2,4-ジメチルシクロペンタジエニル) ジメトキシシラン、ジ (2,5-ジメチルシクロペンタジエニル) ジメトキシシラン、ジ (2,3-ジエチルシクロペンタジエニル) ジメトキシシラン、ジ (2,3,4-トリメチルシクロペンタジエニル) ジメトキシシラン、ジ (2,3,5-トリメチルシクロペンタジエニル) ジメトキシシラン、ジ (2,3,4-トリエチルシクロペンタジエニル) ジメトキシシラン、ジ (2,3,4,5-テトラメチルシクロペンタジエニル) ジメトキシシラン、ジ (2,3,4,5-テトラエチルシクロペンタジエニル) ジメトキシシラン、ジ (1,2,3,4,5-ペンタメチルシクロペンタジエニル) ジメトキシシラン、ジ (1,2,3,4,5-ペンタエチルシクロペンタジエニル) ジメトキシシラン、ジ- η -アミルジメトキシシラン、ジ (α , α' -ジメチルベンジル) ジメトキシシラン、ジ (アドマンチル) ジメトキシシラン、アドマンチル- η -ブチルジメトキシシラン、シクロペンチル- η -ブチルジメトキシシラン、ジイソプロピルジメトキシシラン、ジ s -ブチルジメトキシシラン、ジ s -アミルジメトキシシラン、イソプロ*

34

*ビル- s -ブチルジメトキシシランなどが挙げられる。

【0117】 n が3である場合には、トリシクロペンチルメトキシシラン、トリシクロペンチルエトキシシラン、ジシクロペンチルメチルメトキシシラン、ジシクロペンチルエチルメトキシシラン、ジシクロペンチルメチルエトキシシラン、シクロペンチルジメチルメトキシシラン、シクロペンチルジエチルメトキシシラン、シクロペンチルジメチルエトキシシランなどのモノアルコキシシラン類などが挙げられる。

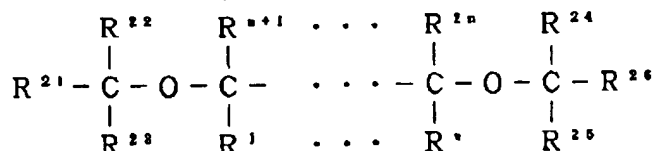
10 【0118】 これらのうち、ジメトキシシラン類特に式 (iv) で示されるジメトキシシラン類が好ましく、具体的に、ジシクロペンチルジメトキシシラン、ジ- η -ブチルジメトキシシラン、ジ (2-メチルシクロペンチル) ジメトキシシラン、ジ (3-メチルシクロペンチル) ジメトキシシラン、ジ- η -アミルジメトキシシランが好ましい。

20 【0119】 これらケイ素化合物 (c) は、2種以上併用して用いることができる。本発明で用いられる複数の原子を介して存在する2個以上のエーテル結合を有する化合物 (d) (以下ポリエーテル化合物ということもある) では、これらエーテル結合間に存在する原子は、炭素、ケイ素、酸素、硫黄、リン、ホウ素からなる群から選択される1種以上であり、原子数は2以上である。これらのうちエーテル結合間の原子に比較的高い置換基、具体的には炭素数2以上であり、好ましくは3以上で直鎖状、分岐状、環状構造を有する置換基、より好ましくは分岐状または環状構造を有する置換基が結合しているものが望ましい。また2個以上のエーテル結合間に存在する原子に、複数の、好ましくは3~20、より好ましくは3~10、特に好ましくは3~7の炭素原子が含まれた化合物が好ましい。

【0120】 このようなポリエーテル化合物としては、たとえば下記式で示される化合物を挙げることができる。

【0121】

【化8】



【0122】 式中、 n は $2 \leq n \leq 10$ の整数であり、 $R^1 \sim R^{26}$ は炭素、水素、酸素、ハロゲン、窒素、硫黄、リン、ホウ素およびケイ素から選択される少なくとも1種の元素を有する置換基であり、任意の $R^1 \sim R^{26}$ 、好ましくは $R^1 \sim R^{24}$ は共同してベンゼン環以外の環を形成していてもよく、主鎖中に炭素以外の原子が含まれていてもよい。

【0123】 上記のようなポリエーテル化合物として、具体的には、2- (2-エチルヘキシル) -1,3-ジメトキシ

プロパン、2-イソプロピル-1,3-ジメトキシプロパン、2- η -ブチル-1,3-ジメトキシプロパン、2- s -ブチル-1,3-ジメトキシプロパン、2-シクロヘキシル-1,3-ジメトキシプロパン、2-フェニル-1,3-ジメトキシプロパン、2-グミル-1,3-ジメトキシプロパン、2- (2-フェニルエチル) -1,3-ジメトキシプロパン、2- (2-シクロヘキシルエチル) -1,3-ジメトキシプロパン、2- (η -クロロフェニル) -1,3-ジメトキシプロパン、2- (ジフェニルメチル) -1,3-ジメトキシプロパン、2- (1-ナフチル) -1,3-

ジメトキシプロパン、2- (2-フルオロフェニル) -1,3-ジメトキシプロパン、2- (1-デカヒドロナフチル) -1,3-ジメトキシプロパン、2- (p-1-ブチルフェニル) -1,3-ジメトキシプロパン、2,2-ジシクロヘキシル-1,3-ジメトキシプロパン、2,2-ジシクロペンチル-1,3-ジメトキシプロパン、2,2-ジエチル-1,3-ジメトキシプロパン、2,2-ジプロピル-1,3-ジメトキシプロパン、2,2-ジイソプロピル-1,3-ジメトキシプロパン、2,2-ジブチル-1,3-ジメトキシプロパン、2-メチル-2-プロピル-1,3-ジメトキシプロパン、2-メチル-2-ベンジル-1,3-ジメトキシプロパン、2-メチル-2-エチル-1,3-ジメトキシプロパン、2-メチル-2-イソプロピル-1,3-ジメトキシプロパン、2-メチル-2-フェニル-1,3-ジメトキシプロパン、2-メチル-2-シクロヘキシル-1,3-ジメトキシプロパン、2,2-ビス (p-クロロフェニル) -1,3-ジメトキシプロパン、2,2-ビス (2-シクロヘキシルエチル) -1,3-ジメトキシプロパン、2-メチル-2-イソブチル-1,3-ジメトキシプロパン、2-メチル-2- (2-エチルヘキシル) -1,3-ジメトキシプロパン、2,2-ジイソブチル-1,3-ジメトキシプロパン、2,2-ジフェニル-1,3-ジメトキシプロパン、2,2-ジベンジル-1,3-ジメトキシプロパン、2,2-ビス (シクロヘキシルメチル) -1,3-ジメトキシプロパン、2,2-ジイソブチル-1,3-ジエトキシプロパン、2,2-ジイソブチル-1,3-ジブトキシプロパン、2-イソブチル-2-イソプロピル-1,3-ジメトキシプロパン、2- (1-メチルブチル) -2-イソプロピル-1,3-ジメトキシプロパン、2- (1-メチルブチル) -2-s-ブチル-1,3-ジメトキシプロパン、2,2-ジ-s-ブチル-1,3-ジメトキシプロパン、2,2-ジ-t-ブチル-1,3-ジメトキシプロパン、2,2-ジネオペンチル-1,3-ジメトキシプロパン、2-イソプロピル-2-イソペンチル-1,3-ジメトキシプロパン、2-フェニル-2-イソプロピル-1,3-ジメトキシプロパン、2-フェニル-2-s-ブチル-1,3-ジメトキシプロパン、2-ベンジル-2-イソプロピル-1,3-ジメトキシプロパン、2-ベンジル-2-s-ブチル-1,3-ジメトキシプロパン、2-フェニル-2-ベンジル-1,3-ジメトキシプロパン、2-シクロペンチル-2-イソプロピル-1,3-ジメトキシプロパン、2-シクロペンチル-2-s-ブチル-1,3-ジメトキシプロパン、2-シクロヘキシル-2-イソプロピル-1,3-ジメトキシプロパン、2-シクロヘキシル-2-s-ブチル-1,3-ジメトキシプロパン、2-イソプロピル-2-s-ブチル-1,3-ジメトキシプロパン、2-シクロヘキシル-2-シクロヘキシルメチル-1,3-ジメトキシプロパン、2,3-ジフェニル-1,4-ジエトキシブタン、2,3-ジシクロヘキシル-1,4-ジエトキシブタン、2,2-ジベンジル-1,4-ジエトキシブタン、2,3-ジシクロヘキシル-1,4-ジエトキシブタン、2,3-ジイソプロピル-1,4-ジエトキシブタン、2,2-ビス (p-メチルフェニル) -1,4-ジメトキシブタン、2,3-ビス (p-クロロフェニル) -1,4-ジメトキシブタン、2,3-ビス (p-フルオロフェニル) -1,4-ジメトキシブタン、2,4-ジフェニル-1,5-ジメトキシペンタン、2,5-ジ

フェニル-1,5-ジメトキシヘキサン、2,4-ジイソプロピル-1,5-ジメトキシペンタン、2,4-ジイソブチル-1,5-ジメトキシペンタン、2,4-ジイソアミル-1,5-ジメトキシペンタン、3-メトキシメチルテトラヒドロフラン、3-メトキシメチルジオキサン、1,3-ジイソブトキシプロパン、1,2-ジイソブトキシプロパン、1,2-ジイソブトキシエタン、1,3-ジイソアミロキシプロパン、1,3-ジイソネオペンチロキシエタン、1,3-ジネオペンチロキシプロパン、2,2-テトラメチレン-1,3-ジメトキシプロパン、2,2-ペンタメチレン-1,3-ジメトキシプロパン、2,2-ヘキサメチレン-1,3-ジメトキシプロパン、1,2-ビス (メトキシメチル) シクロヘキサン、2,8-ジオキサスピロ [5,5] ウンデカン、3,7-ジオキサピシクロ [3,3,1] ノナン、3,7-ジオキサピシクロ [3,3,0] オクタン、3,3-ジイソブチル-1,5-オキソノナン、6,6-ジイソブチルジオキシヘプタン、1,1-ジメトキシメチルシクロペンタン、1,1-ビス (ジメトキシメチル) シクロヘキサン、1,1-ビス (メトキシメチル) ピシクロ [2,2,1] ヘプタン、1,1-ジメトキシメチルシクロペンタン、2-メチル-2-メトキシメチル-1,3-ジメトキシプロパン、2-シクロヘキシル-2-エトキシメチル-1,3-ジエトキシプロパン、2-シクロヘキシル-2-メトキシメチル-1,3-ジメトキシプロパン、2,2-ジイソブチル-1,3-ジメトキシシクロヘキサン、2-イソプロピル-2-イソアミル-1,3-ジメトキシシクロヘキサン、2-シクロヘキシル-2-メトキシメチル-1,3-ジメトキシシクロヘキサン、2-イソプロピル-2-メトキシメチル-1,3-ジメトキシシクロヘキサン、2-シクロヘキシル-2-エトキシメチル-1,3-ジエトキシシクロヘキサン、2-シクロヘキシル-2-エトキシメチル-1,3-ジメトキシシクロヘキサン、2-イソプロピル-2-エトキシメチル-1,3-ジエトキシシクロヘキサン、2-イソブチル-2-エトキシメチル-1,3-ジエトキシシクロヘキサン、2-イソブチル-2-エトキシシクロヘキサン、トリス (p-メトキシフェニル) ホスフィン、メチルフェニルビス (メトキシメチル) シラン、ジフェニルビス (メトキシメチル) シラン、メチルシクロヘキシルビス (メトキシメチル) シラン、ジ-t-ブチルビス (メトキシメチル) シラン、シクロヘキシル-t-ブチルビス (メトキシメチル) シラン、t-プロピル-t-ブチルビス (メトキシメチル) シランなどが挙げられる。

【0124】これらのうち、1,3-ジエーテル類が好ましく用いられ、特に、2,2-ジイソブチル-1,3-ジメトキシプロパン、2-イソプロピル-2-イソペンチル-1,3-ジメトキシプロパン、2,2-ジシクロヘキシル-1,3-ジメトキシプロパン、2,2-ビス (シクロヘキシルメチル) -1,3-ジメトキシプロパンが好ましく用いられる。

【0125】これらポリエーテル化合物 (d) は、2種

以上併用して用いることができる。次に本発明に係るプロピレン重合体の製造方法について説明する。本発明に係るプロピレン重合体は、前記 [I a] 固体状チタン触媒成分と、 [II] 有機金属触媒成分と、 [III] 上記式 (iii) で示されるケイ素化合物 (c) またはポリエーテル化合物 (d) とから形成されるオレフィン重合触媒の存在下、好ましくは、前記 [I b] 予備重合触媒成分と、 [II] 有機金属触媒成分と、 [III] 上記式 (iii) で示されるケイ素化合物 (c) またはポリエーテル化合物 (d) とから形成されるオレフィン重合触媒の存在下に、プロピレンの重合 (本重合) を行うことにより得ることができる。

【0126】なお、プロピレンの重合を行う際に、プロピレンに加えて、少量のプロピレン以外の他のオレフィンあるいは少量のジエン化合物を重合系内に共存させることもできる。

【0127】このようなプロピレン以外の他のオレフィンとしては、エチレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、3-メチル-1-ペンテン、1-オクテン、3-メチル-1-ブテンなどの炭素数3~8のオレフィンが挙げられる。

【0128】ジエン化合物としては、1,3-ブタジエン、1,3-ペンタジエン、1,4-ペンタジエン、1,3-ヘキサジエン、1,4-ヘキサジエン、1,5-ヘキサジエン、4-メチル-1,4-ヘキサジエン、5-メチル-1,4-ヘキサジエン、6-メチル-1,6-オクタジエン、7-メチル-1,6-オクタジエン、6-エチル-1,6-オクタジエン、6-プロピル-1,6-オクタジエン、6-ブチル-1,6-オクタジエン、6-メチル-1,6-ノナジエン、7-メチル-1,6-ノナジエン、6-エチル-1,6-ノナジエン、7-エチル-1,6-ノナジエン、6-メチル-1,6-デカジエン、7-メチル-1,6-デカジエン、6-メチル-1,6-ウンデカジエン、1,7-オクタジエン、1,9-デカジエン、イソブレン、ブタジエン、エチリデンノルボルネン、ビニルノルボルネンおよびジシクロペンタジエンなどの炭素数4~20のジエン化合物を挙げることができる。

【0129】プロピレンの重合は、通常、気相あるいは液相で行われる。重合がスラリー重合または溶解重合の反応形態を探る場合、反応溶媒として、上述の [I b] 予備重合触媒成分の調製に用いられる不活性化炭化水素と同様の不活性化炭化水素を用いることができる。

【0130】重合系内においては、前記 [I a] 固体状チタン触媒成分または [I b] 予備重合触媒成分は、重合容積1リットル当たり [I a] 固体状チタン触媒成分中のチタン原子または [I b] 予備重合触媒成分中のチタン原子に換算して、通常は約0.0001~50ミリモル、好ましくは約0.001~10ミリモルの量で用いられる。また、 [II] 有機金属触媒成分は、重合系中のチタン原子1モルに対し、 [II] 有機金属触媒成分に含まれる金属原子が、通常約1~2000モル、好ましくは約2~500モルとなるような量で用いられる。さら

に [III] ケイ素化合物 (c) またはポリエーテル化合物 (d) は、 [II] 有機金属触媒成分中の金属原子1モル当たり、通常約0.001~50モル、好ましくは約0.01~20モルとなるような量で用いられる。

【0131】重合時に水素を用いると、メルトフローレイトの大きいプロピレン重合体を得られ、水素添加量によって得られるプロピレン重合体の分子量を調節することができる。この場合においても、本発明においては得られるプロピレン重合体の結晶化度や立体規則性指数が低下したりすることがなく、また触媒活性が低下することもない。

【0132】本発明において、プロピレンの重合温度は、通常、約-50~200℃、好ましくは約20~100℃であり、圧力は、通常、常圧~100kg/cm²、好ましくは約2~50kg/cm²に設定される。重合は回分式、半連続式、連続式の何れの方法においても行うことができる。

【0133】このようにしてプロピレン重合体を製造すると、固体触媒成分単位量当たりの、プロピレン重合体の収率を高くすることができるため、プロピレン重合体中の触媒残渣、特にハロゲン含量を相対的に低減させることができる。したがって、プロピレン重合体中の触媒を除去する操作を省略できるとともに、得られたプロピレン重合体を用いて成形体を成形する際に、金型の発錆を防止し易くなる。

【0134】また、このようなプロピレン重合体は、アモルファス成分が極めて少なく、したがって炭化水素可溶成分が少なく、このプロピレン重合体から成形したフィルムは、その表面粘着性が低い。

【0135】本発明に係るプロピレン重合体の製造は、反応条件を変えて2段以上に分けて行うこともできる。この場合は、2~10器の重合器を用いて、気相あるいは液相で行われる。

【0136】重合がスラリー重合または溶解重合の反応形態を探る場合、反応溶媒として、上述の [I b] 予備重合触媒成分の調製に用いられる不活性化炭化水素と同様の不活性化炭化水素を用いることができる。

【0137】このような重合方法においては、前記2器以上の重合器の内、少なくとも1器以上の重合器において、プロピレンを重合し (該重合において、以下「A重合」ということがある)、極限粘度 [η] が、3~40dl/g、好ましくは5~30dl/g、特に好ましくは7~25dl/gの重合体を製造する。

【0138】このA重合で得られる重合体の沸騰ヘプタン不溶成分のNMR測定で決定されるアイソタクチックペンタッド値 ($[M_0]$) は、0.960~0.995、好ましくは0.970~0.995、より好ましくは0.980~0.995、さらに好ましくは0.982~0.995であることが望ましい。

【0139】また前記重合体の沸騰ヘプタン不溶成分量

39

は、80%以上、好ましくは90%以上、より好ましくは94%以上、さらに好ましくは95%以上、特に好ましくは96%以上であることが望ましい。

【0140】このような該A重合で得られる重合体は、最終的に得られるプロピレン重合体中で0.1~55%、好ましくは2~35%、特に好ましくは5~30%の割合で存在するように製造されることが望ましい。

【0141】プロピレン重合体を2器以上の重合器を用いて製造する場合には、前記2器以上の重合器の内、残りの重合器でもプロピレンの重合を行い（以下「B重合」ということがある）、最終製品として、メルトフローレートが0.1~500g/10分のプロピレン重合体を得る。

【0142】該A重合およびB重合の重合系内においては、前記【Ia】固体状チタン触媒成分または【Ib】予備重合触媒成分は、重合容積1リットル当り【Ia】固体状チタン触媒成分中のチタン原子または【Ib】予備重合触媒成分中のチタン原子に換算して、通常は約0.0001~50ミリモル、好ましくは約0.001~10ミリモルの量で用いられる。また、【II】有機金属触媒成分は、重合系中のチタン原子1モルに対し、【I】有機金属触媒成分に含まれる金属原子が、通常約1~2000モル、好ましくは約2~500モルとなるような量で用いられる。さらに【III】ケイ素化合物（c）またはポリエーテル化合物（d）は、【II】有機金属触媒成分中の金属原子1モル当り、通常約0.001~50モル、好ましくは約0.01~20モルとなるような量で用いられる。

【0143】また、必要に応じて、いずれの重合器においても【Ia】固体状チタン触媒成分または【Ib】予備重合触媒成分、【II】有機金属触媒成分、【III】ケイ素化合物（c）またはポリエーテル化合物（d）を供給してもよい。さらに、いずれの重合器においても固体状チタン触媒成分（a）を調製する際に用いた電子供与体および/または上記式（c-i）で表される有機ケイ素化合物を供給してもよい。

【0144】また、該A重合およびB重合いずれにおいても、水素を供給もしくは排除することにより得られる重合体の分子量を容易に調整することができる。この場合に、本発明においては、得られるプロピレン重合体の結晶化度や立体規則性指数が低下したりすることがなく、また触媒活性が低下することもない。水素の供給量は、諸条件によって異なるが、最終的に得られるポリマーのメルトフローレートが0.1~500g/10分の範囲となるような量であれば良い。

【0145】また、沸騰ヘプタン不溶成分の $[M_n]$ の値は、0.975~0.995、好ましくは0.980~0.995、より好ましくは0.982~0.995の範囲にあり、 $[M_n]$ の値は、0.0020~0.0050、好ましくは0.0023~0.0045、より好ま

40

しくは0.0025~0.0040の範囲になるようにすればよい。

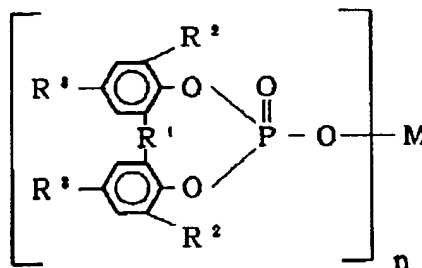
【0146】該A重合およびB重合におけるプロピレンの重合温度は、いずれも通常約-50~200℃、好ましくは20~100℃であり、圧力は、通常常圧~100kg/cm²、好ましくは2~50kg/cm²に設定される。重合は回分式、半連続式、連続式のいずれの方法においても行うことができる。

【0147】本発明に係るプロピレン重合体は、後述するような核剤が配合されていてもよい。プロピレン重合体に核材を配合することによって、結晶粒子の微細化が図れるとともに、結晶化速度の向上し、高速成形が可能になる。

【0148】核剤としては、従来知られている種々の核剤が特に制限されることなく用いられる。中でも、好ましい核剤としては、下記に挙げる核剤を例示することができる。

【0149】

【化9】



【0150】（式中、R¹は酸素、硫黄、もしくは炭素数1~10の炭化水素基であり、R²、R³は水素もしくは炭素数1~10の炭化水素基であり、R²、R³は同種であっても異種であってもよく、R²同士、R³同士またはR²とR³が結合して環状となってもよく、Mは、1~3価の金属原子であり、nは1~3の整数である。）

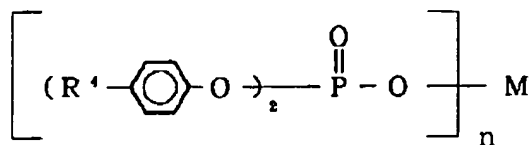
具体的には、ナトリウム-2,2'-メチレン-ビス（4,6-ジ-*t*-ブチルフェニル）フォスフェート、ナトリウム-2,2'-エチリデン-ビス（4,6-ジ-*t*-ブチルフェニル）フォスフェート、リチウム-2,2'-メチレン-ビス-（4,6-ジ-*t*-ブチルフェニル）フォスフェート、リチウム-2,2'-エチリデン-ビス（4,6-ジ-*t*-ブチルフェニル）フォスフェート、ナトリウム-2,2'-エチリデン-ビス（4-*t*-プロピル-6-*t*-ブチルフェニル）フォスフェート、リチウム-2,2'-メチレン-ビス（4-メチル-6-*t*-ブチルフェニル）フォスフェート、リチウム-2,2'-メチレン-ビス（4-エチル-6-*t*-ブチルフェニル）フォスフェート、カルシウム-ビス[2,2'-チオビス（4-メチル-6-*t*-ブチルフェニル）フォスフェート]、カルシウム-ビス[2,2'-チオビス（4-エチル-6-*t*-ブチルフェニル）フォスフェート]、カルシウム-ビス[2,2'-チオビス-（4,6-ジ-*t*-ブチルフェニル）フォスフェート]、マグネシウム-ビス[2,2'-チオ

41

ビス (4,6-ジ-*t*-ブチルフェニル) フォスフェート]、
 マグネシウム-ビス [2,2'-チオビス- (4-*t*-オクチルフェニル) フォスフェート]、ナトリウム-2,2'-ブチリデン-ビス (4,6-ジ-メチルフェニル) フォスフェート、ナトリウム-2,2'-ブチリデン-ビス (4,6-ジ-*t*-ブチルフェニル) フォスフェート、ナトリウム-2,2'-*t*-オクチルメチレン-ビス (4,6-ジ-メチルフェニル) フォスフェート、ナトリウム-2,2'-*t*-オクチルメチレン-ビス (4,6-ジ-*t*-ブチルフェニル) フォスフェート、カルシウム-
 10 ビス- (2,2'-メチレン-ビス (4,6-ジ-*t*-ブチルフェニル) フォスフェート)、マグネシウム-ビス [2,2'-メチレン-ビス (4,6-ジ-*t*-ブチルフェニル) フォスフェート]、バリウム-ビス [2,2'-メチレン-ビス (4,6-ジ-*t*-ブチルフェニル) フォスフェート]、ナトリウム-2,2'-メチレン-ビス (4-メチル-6-*t*-ブチルフェニル) フォスフェート、ナトリウム-2,2'-メチレン-ビス (4-エチル-6-*t*-ブチルフェニル) フォスフェート、ナトリウム (4,4'-ジメチル-5,6'-ジ-*t*-ブチル-2,2'-ビフェニル) フォスフェート、カルシウム-ビス [(4,4'-ジメチル-6,6'-ジ-*t*-ブチル-2,2'-ビフェニル) フォスフェート]、ナトリウム-2,2'-エチリデン-ビス (4-*m*-ブチル-6-*t*-ブチルフェニル) フォスフェート、ナトリウム-2,2'-メチレン-ビス (4,6-ジ-メチルフェニル) フォスフェート、ナトリウム-2,2'-メチレン-ビス (4,6-ジ-エチルフェニル) フォスフェート、カリウム-2,2'-エチリデン-ビス (4,6-ジ-*t*-ブチルフェニル) フォスフェート、カルシウム-ビス [2,2'-エチリデン-ビス (4,6-ジ-*t*-ブチルフェニル) フォスフェート]、マグネシウム-ビス [2,2'-エチリデン-ビス (4,6-ジ-*t*-ブチルフェニル) フォスフェート]、バリウム-ビス [2,2'-エチリデン-ビス (4,6-ジ-*t*-ブチルフェニル) フォスフェート]、アルミニウム-トリス [2,2'-メチレン-ビス (4,6-ジ-*t*-ブチルフェニル) フォスフェート] およびアルミニウム-トリス [2,2'-エチリデン-ビス (4,6-ジ-*t*-ブチルフェニル) フォスフェート] およびこれらの2個以上の混合物を例示することができる。特にナトリウム-2,2'-メチレン-ビス (4,6-ジ-*t*-ブチルフェニル) フォスフェートが好ましい。

【0151】

【化10】



【0152】 (式中、 R^4 は水素もしくは炭素数1~10の炭化水素基であり、Mは、1~3価の金属原子であり、 n は1~3の整数である。)

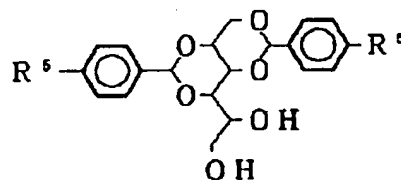
具体的には、ナトリウム-ビス (4-*t*-ブチルフェニル) フォスフェート、ナトリウム-ビス (4-メチルフェニル)

42

ル) フォスフェート、ナトリウム-ビス (4-エチルフェニル) フォスフェート、ナトリウム-ビス (4-*i*-プロピルフェニル) フォスフェート、ナトリウム-ビス (4-*t*-オクチルフェニル) フォスフェート、カリウム-ビス (4-*t*-ブチルフェニル) フォスフェート、カルシウム-ビス (4-*t*-ブチルフェニル) フォスフェート、マグネシウム-ビス (4-*t*-ブチルフェニル) フォスフェート、リチウム-ビス (4-*t*-ブチルフェニル) フォスフェート、アルミニウム-ビス (4-*t*-ブチルフェニル) フォスフェート およびこれらの2種以上の混合物を例示することができる。特にナトリウム-ビス (4-*t*-ブチルフェニル) フォスフェートが好ましい。

【0153】

【化11】



【0154】 (式中、 R^5 は水素もしくは炭素数1~10の炭化水素基である。)

具体的には、1,3,2,4-ジベンジリデンソルビトール、1,3-ベンジリデン-2,4-*p*-メチルベンジリデンソルビトール、1,3-ベンジリデン-2,4-*p*-エチルベンジリデンソルビトール、1,3-*p*-メチルベンジリデン-2,4-ベンジリデンソルビトール、1,3-*p*-エチルベンジリデン-2,4-ベンジリデンソルビトール、1,3-*p*-メチルベンジリデン-2,4-*p*-エチルベンジリデンソルビトール、1,3-*p*-エチルベンジリデン-2,4-*p*-メチルベンジリデンソルビトール、1,3,2,4-ジ (*p*-メチルベンジリデン) ソルビトール、1,3,2,4-ジ (*p*-エチルベンジリデン) ソルビトール、1,3,2,4-ジ (*p*-*n*-プロピルベンジリデン) ソルビトール、1,3,2,4-ジ (*p*-*i*-プロピルベンジリデン) ソルビトール、1,3,2,4-ジ (*p*-*n*-ブチルベンジリデン) ソルビトール、1,3,2,4-ジ (*p*-*s*-ブチルベンジリデン) ソルビトール、1,3,2,4-ジ (*p*-*t*-ブチルベンジリデン) ソルビトール、1,3,2,4-ジ (2',4'-ジメチルベンジリデン) ソルビトール、1,3,2,4-ジ (*p*-メトキシベンジリデン) ソルビトール、1,3,2,4-ジ (*p*-エトキシベンジリデン) ソルビトール、1,3-ベンジリデン-2,4-*p*-クロルベンジリデンソルビトール、1,3-*p*-クロルベンジリデン-2,4-ベンジリデンソルビトール、1,3-*p*-クロルベンジリデン-2,4-*p*-メチルベンジリデンソルビトール、1,3-*p*-クロルベンジリデン-2,4-*p*-エチルベンジリデンソルビトール、1,3-*p*-メチルベンジリデン-2,4-*p*-クロルベンジリデンソルビトール、1,3-*p*-エチルベンジリデン-2,4-*p*-クロルベンジリデンソルビトールおよび1,3,2,4-ジ (*p*-クロルベンジリデン) ソルビトールおよびこれらの2個以上の混合物を例示でき、特に1,3,2,4-ジベンジリデンソルビトール

ル、1,3,2,4-ジ (p-メチルベンジリデン) ソルビトール、1,3,2,4-ジ (p-エチルベンジリデン) ソルビトール、1,3-p-クロルベンジリデン-2,4-p-メチルベンジリデンソルビトール、1,3,2,4-ジ (p-クロルベンジリデン) ソルビトールおよびそれらの2種以上の混合物が好ましい。

【0155】その他の核剤としては、芳香族カルボン酸や脂肪族カルボン酸の金属塩を例示でき、具体的には、安息香酸アルミニウム塩、p-tert-ブチル安息香酸アルミニウム塩やアジピン酸ナトリウム、チオフェネカルボン酸ナトリウム、ピロエカルボン酸ナトリウムなどを挙げられる。

【0156】また、後述するタルクのような無機化合物も例示することもできる。本発明に係るプロピレン重合体において、上記核剤は前記プロピレン重合体100重量部に対して、0.001~10重量部、好ましくは0.01~5重量部、特に好ましくは0.1~3重量部の割合で配合されることが望ましい。

【0157】核剤を上記の量でプロピレン重合体に配合することにより、プロピレン重合体が本来有する優れた特性が損なわれることなく、結晶粒子が微細で結晶化度が向上したプロピレン重合体を得られる。

【0158】本発明に係るプロピレン重合体は、衝撃強度を向上させるためのゴム成分を配合したり、耐熱安定剤、耐候安定剤、帯電防止剤、スリップ剤、アンチブロッキング剤、防曇剤、滑剤、染料、顔料、天然油、合成油、ワックスなどを配合することができ、その配合割合は適宜量である。

【0159】また本発明の目的を損なわない範囲で、プロピレン重合体にシリカ、ケイ素土、アルミナ、酸化チタン、酸化マグネシウム、軽石粉、軽石バルーン、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、塩基性炭酸マグネシウム、ドロマイト、硫酸カルシウム、チタン酸カリウム、硫酸バリウム、亜硫酸カルシウム、タルク、クレー、マイカ、アスベスト、ガラス繊維、ガラスフレーク、ガラスビーズ、ケイ酸カルシウム、モンモリロナイト、ベントナイト、グラファイト、アルミニウム粉、硫化モリブデン、ボロン繊維、炭化ケイ素繊維、ポリエチレン繊維、ポリプロピレン繊維、ポリエステル繊維、ポリアミド繊維などの充填剤を配合してもよい。

【0160】このような本発明のプロピレン重合体は、従来からポリプロピレンが用いられてきた分野で特に制限されることなく用いられるが、特に押出シート、未延伸フィルム、延伸フィルム、フィラメント、射出成形体、ブロー成形体などの用途に好適に用いられる。

【0161】本発明のプロピレン重合体からなる押出成形体の形状および製品種類は、特に限定されないが、具体的には、シート、フィルム（未延伸フィルム）、パイプ、ホース、電線被覆、フィラメントなどが挙げられ、シート、フィルム（未延伸フィルム）、フィラメントな

どとして特に好適に用いられる。

【0162】本発明のプロピレン重合体からシート、フィルム（未延伸フィルム）などの押出成形する際には、従来公知の押出装置を用いることができる。たとえば、単軸スクリー押出機、混練押出機、ラム押出機、ギヤ押出機などを用い、熔融したプロピレン重合体をTダイなどから押出すことにより製造することができる。また成形条件も、従来公知の条件を採用することができる。

【0163】このような押出シート、フィルム（未延伸フィルム）は、剛性および耐熱性に優れると共に、防湿性に優れている。延伸フィルムは、上記のようなプロピレン重合体からなるシートあるいはフィルムを用いて従来公知の延伸装置により製造することができる。たとえば、テンター法（縦横延伸、横縦延伸）、同時二軸延伸法、一軸延伸法などが挙げられる。延伸フィルムの延伸倍率は、二軸延伸フィルムの場合には、通常20~70倍であることが望ましく、一軸延伸フィルムの場合には通常は2~10倍であることが望ましい。また延伸フィルムの厚さは、通常5~200μmであることが望ましい。

【0164】このような延伸フィルムは、剛性および耐熱性に優れると共に、防湿性に優れている。また本発明のプロピレン重合体からは、インフレーションフィルム、を製造することもできる。

【0165】本発明のプロピレン重合体からなるシート、未延伸フィルム、延伸フィルムは、耐熱性、透明性、透視性、光沢、剛性、防湿性、ガスバリア性などに優れているため、包装用フィルムなどに幅広く用いることができる。特に防湿性に優れるため、薬品の錠剤、カプセルなどの包装に用いられるプレススルーバック (press through pack) 用として好適である。

【0166】本発明のプロピレン重合体からなるフィラメントは、たとえば、熔融したプロピレン重合体を、紡糸口金を通して押出すことにより製造することができる。このようにして得られたフィラメントは、さらに延伸処理してもよい。この延伸の程度は、プロピレン重合体に少なくとも一軸方向の分子配向が有効に付与される程度に行えばよく、延伸倍率は、通常5~10倍であることが望ましい。

【0167】このようなフィラメントは、剛性および耐熱性に優れている。本発明のプロピレン重合体からなる射出成形体は、従来公知の射出成形装置により製造することができる。また成形条件も、従来公知の条件を採用することができる。このような射出成形体は、剛性、耐熱性、耐衝撃性、表面光沢、耐薬品性、耐磨耗性などに優れており、自動車内装用トリム材、自動車用外装材、家電製品のハウジング、容器など幅広く用いることができる。

【0168】本発明のプロピレン重合体からなるブロー成形体は、従来公知のブロー成形装置により製造するこ

とができる。また成形条件も、従来公知の条件を採用することができる。たとえば押出ブロー成形の場合には、樹脂温度100℃～300℃でダイより上記プロピレン重合体を熔融状態でチューブ状バリソンを押し出し、次いで付与すべき形状の金型中にバリソンを保持した後、空気を吹き込み樹脂温度130℃～300℃で金型に着装し、中空成形品を得る。延伸倍率は、横方向に1.5～5倍であることが望ましい。

【0169】射出ブロー成形の場合には、樹脂温度100℃～300℃で上記プロピレン重合体を金型に射出してバリソンを成形し、次いで付与すべき形状の金型中にバリソンを保持した後空気を吹き込み、樹脂温度120℃～300℃で金型に着装し、中空成形品を得る。延伸倍率は、縦方向に1.1～1.8倍であることが望ましく、横方向に1.3～2.5倍であることが望ましい。

【0170】このようなブロー成形体は、剛性および耐熱性に優れると共に、防湿性に優れている。本発明のプロピレン重合体は、表皮材と基材とを同時にプレス成形することにより、両者が複合一体化した成形体を製造する方法（モールドスタンピング成形）における基材として用いることができる。この成形方法により得られたモールドスタンピング成形体は、ドアトリム、リアパッケージトリム、シートバックガーニッシュ、インストルメントパネルなどの自動車用内装材として好適に用いられる。

【0171】このようなモールドスタンピング成形体は、剛性および耐熱性に優れている。

【0172】

【発明の効果】本発明に係るプロピレン重合体は、沸騰ヘプタン不溶成分の結晶化度が高く、かつ高立体規則性を有し、しかも長いメソ連鎖を有しているため、剛性および耐熱性に優れると共に、防湿性に優れている。

【0173】

【実施例】以下、実施例に基づいて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

【0174】

【実施例1】

【固体状チタン触媒成分(A)の調製】無水塩化マグネシウム95.2g、デカン442mlおよび2-エチルヘキシルアルコール390.6gを130℃で2時間加熱し、均一溶液とした後、この溶液に無水フタル酸21.3gを添加し、さらに130℃にて1時間攪拌混合を行い、無水フタル酸を溶解させた。このようにして得られた均一溶液を室温に冷却した後、この均一溶液の75mlを-20℃に保持した四塩化チタン200ml中に1時間にわたって滴下装入了。装入終了後、この混合液の温度を4時間かけて110℃に昇温し、110℃に達したところでフタル酸ジイソブチル(DIBP)

5.22gを添加し、これより2時間同温度にて攪拌保持した。2時間の反応終了後、熱濾過にて固体部を採取し、この固体部を275mlの四塩化チタンに再懸濁させた後、再び110℃で2時間、加熱反応させた。反応終了後、再び熱濾過にて固体部を採取し、110℃のデカンおよびヘキサンにて溶液中に遊離のチタン化合物が検出されなくなるまで、充分洗浄した。以上の操作によって調製した固体状チタン触媒成分(A)は、デカンスラリーとして保存したが、この内の一部を触媒組成を調べる目的で乾燥した。このようにして得られた固体状チタン触媒成分(A)の組成は、チタン;2.4重量%、塩素;60重量%、マグネシウム;20重量%、DIBP;13.0重量%であった。

【0175】【固体状チタン触媒成分(A)の予備重合】2リットルの攪拌機付オートクレーブに窒素雰囲気下精製ヘキサン500ml、3-メチル-1-ブテン57.5g、トリエチルアルミニウム50ミリモル、トリメチルメトキシシラン50ミリモルおよび上記固体状チタン触媒成分(A)をチタン原子換算で5.0ミリモル添加した後、2時間反応を行った。重合温度は20℃に保った。

【0176】反応終了後、反応器内を窒素で置換し、上澄液の除去および精製ヘキサンの添加からなる洗浄操作を3回行った後、精製ヘキサンで再懸濁して触媒瓶に全量移液して予備重合触媒(B)を得た。固体状チタン触媒成分(A)1g当たり、5.7gのポリ3-メチル-1-ブテンが生成していた。

【0177】【重合】内容積2リットルのオートクレーブに精製n-ヘキサン750mlを装入し、60℃、プロピレン雰囲気にてトリエチルアルミニウム0.75ミリモル、ジシクロペンチルジメトキシシラン(DCPMS)0.75ミリモルおよび予備重合触媒(B)をチタン原子換算で0.015ミリモルT1装入した。

【0178】水素1200mlを導入し、70℃に昇温した後、これを2時間保持してプロピレン重合を行った。重合中の圧力は7kg/cm²-Gに保った。重合終了後、生成固体を含むスラリーを濾過し、白色粉末と液相部に分離した。乾燥後の白色粉末状重合体の収量は303.2g、MFRは12.5g/10分、見掛け嵩比重は0.45g/mlであった。また、得られた白色粉末をデカンに一旦溶解させた後、徐冷して得た粉末の沸騰ヘプタン不溶成分率は96.9%、沸騰ヘプタン不溶成分の結晶化度は71.0%であった。

【0179】一方液相部の濃縮によって、溶媒可溶性重合体2.0gを得た。従って、活性は20,300g-PP/mM-T1であり、全体における沸騰ヘプタン不溶成分率は96.3%であった。結果を表1に示す。

【0180】

【実施例2】重合温度を80℃にした以外は、実施例1と同様にして重合を行った。結果を表1に示す。

【0181】

【実施例3】重合温度を90℃にいた以外は、実施例1と同様にして重合を行った。結果を表1に示す。

【0182】

【実施例4】

【重 合】内容積2リットルのオートクレーブにプロピレン500g、水素6リットルを装入し、60℃に昇温した後、トリエチルアルミニウム0.6ミリモル、ジシクロペンチルジメトキシシラン (DCPMS) 0.6ミリモルおよび予備重合触媒 (B) をチタン原子換算で

0.006ミリモルT1装入した。
【0183】70℃に昇温した後、これを40分保持してプロピレン重合を行った。反応終了は、少量のエタノールを添加することで行い、未反応のプロピレンを脱圧した後、白色粉末状重合体を減圧乾燥した。重合結果を表1に示す。

【0184】

【実施例5】重合温度を80℃にした以外は、実施例4と同様にして重合を行った。結果を表1に示す。

【0185】

【比較例1】DCPMSの代わりに、シクロペンチルメチルジメトキシシラン0.075ミリモルを用い、水素を500ml 添加した以外は、実施例1と同様にして重合を行った。結果を表1に示す。

【0186】

【比較例2】DCPMSの代わりに、ジフェニルジメトキシシラン0.075ミリモルを用い、水素を700ml 添加した以外は、実施例1と同様にして重合を行った。結果を表1に示す。

【0187】

【比較例3】

【固体状チタン触媒成分 (C) の調製】 n -ヘキサン500ml、ジエチルアルミニウムクロリド0.5モルにジイソアミルエーテル1.2モルを25℃で2分間かけて滴下し、10分間反応させた。

【0188】窒素置換された2リットルの反応器に四塩化チタン4.0モルを加え、35℃に昇温後、これに上記の反応溶液を3時間かけて滴下し、さらに30分同温度に保った。次いで、75℃に昇温し、さらに1時間反応させた。これを室温まで冷却し、上澄み液を取り除

き、次いでヘキサン1リットルを加えて、生成した固体を洗浄した。この洗浄操作をさらに3回繰り返した。

【0189】得られた固体の100gを、 n -ヘキサン2リットルに懸濁させ、20℃ジイソアミルエーテル80gと、四塩化チタン180gを室温にて1分間で添加し、65℃で1時間反応させた。反応終了後、室温に冷却し上澄み液をデカンテーションによって除去し、2リットルのヘキサンを加えて生成固体を洗浄した。次いで、この洗浄操作を3回繰り返し、固体状チタン触媒成分 (C) を得た。

【0190】【固体状チタン触媒成分 (C) の予備重合】2リットルの攪拌機付オートクレーブに窒素雰囲気下精製ヘキサン1リットル、ジエチルアルミニウムクロリド30ミリモルおよび上記固体状チタン触媒成分 (C) を3g添加した後、2リットルの水素を添加し、プロピレンを反応器に供給して、5分間予備重合を行った。反応中の圧力は5kg/cm²-Gに保った。

【0191】反応終了後、未反応のプロピレン、水素を除去して反応器内を窒素で置換し、上澄液の除去および精製ヘキサンの添加からなる洗浄操作を3回行い予備重合触媒 (D) を得た。該予備重合触媒 (D) は、精製デカンで再懸濁して保存した。

【0192】【重 合】内容積2リットルの攪拌機付オートクレーブに精製 n -ヘキサン750ml を装入し、60℃、プロピレン雰囲気にてジエチルアルミニウムクロリド0.75ミリモル、 p -トルイル酸メチル0.75ミリモルおよび予備重合触媒 (D) を1.1g装入した。

【0193】水素8リットルを導入し、70℃に昇温した後、これを4時間保持してプロピレンの重合を行った。重合中の圧力は7kg/cm²-Gに保った。重合終了後、メタノールを200ml 添加し、80℃に昇温した。30分後、20%水酸化ナトリウム水溶液1ml を加え、脱圧した。

【0194】水相を除去した後、脱イオン水を300ml 加えて20分間水洗し、水相を抜き出した、次いでヘキサンスラリーを濾過、洗浄および乾燥して、ポリプロピレンパウダーを得た。結果を表1に示す。

【0195】

【表1】

表 1

	活 性 *1)	MFR g/10分	嵩比重 g/ml	沸騰ヘプタン 不溶成分率 重量%	沸騰ヘプタン不溶部		
					結晶化度 %	[M ₂]	[M ₃]
実施例 1	20,300	12.5	0.45	96.3	75.0	0.992	0.0027
実施例 2	25,300	21.2	0.42	96.5	78.5	0.994	0.0025
実施例 3	25,500	33.4	0.40	96.9	79.3	0.995	0.0025
実施例 4	17,200	16.0	0.47	96.2	74.8	0.992	0.0029
実施例 5	22,700	23.5	0.40	96.6	78.9	0.994	0.0026
比較例 1	19,300	11.0	0.45	90.0	65.3	0.965	0.0036
比較例 2	20,000	13.8	0.45	90.9	65.0	0.966	0.0036
比較例 3	1,000	16.0	0.35	92.5	58.5	0.980	0.0017

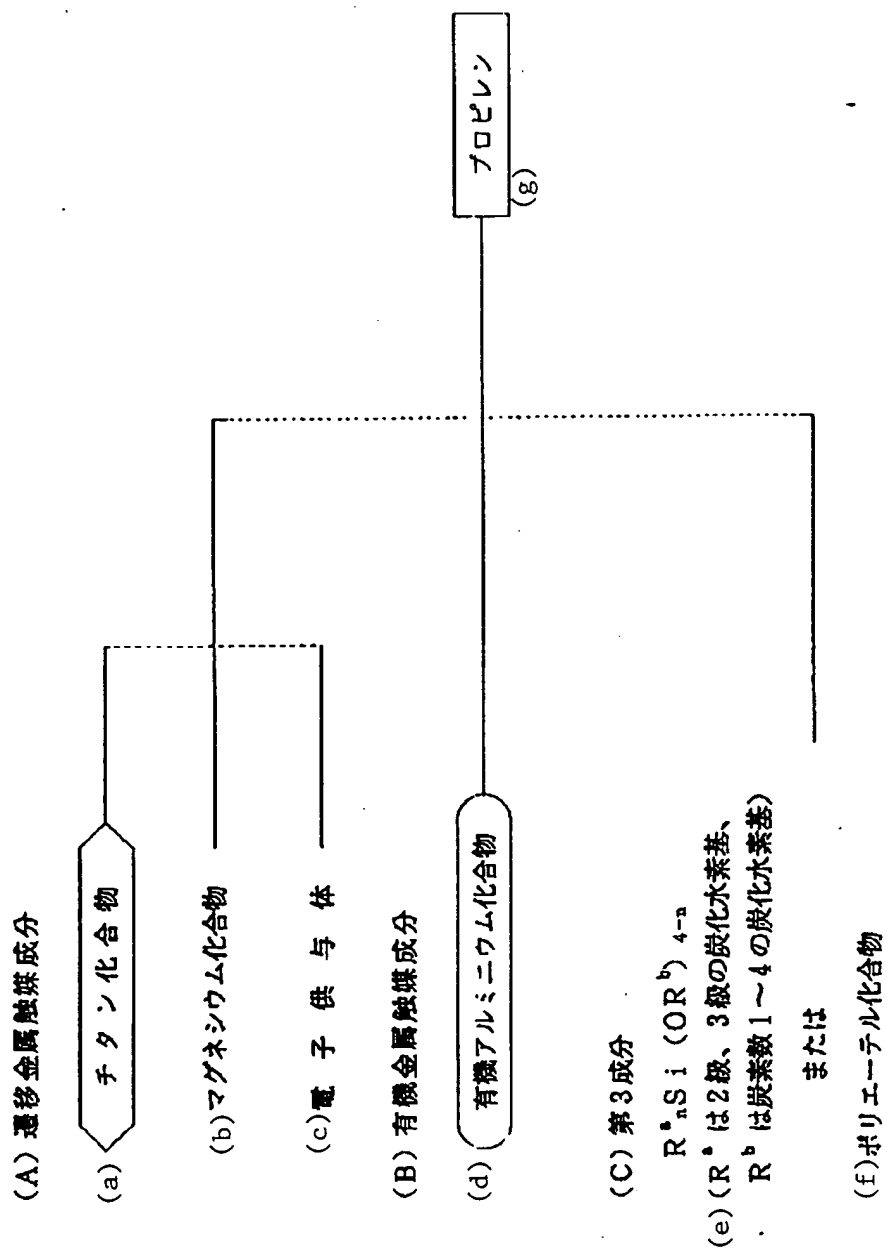
*1) g-PP/mmол-Ti

【図面の簡単な説明】

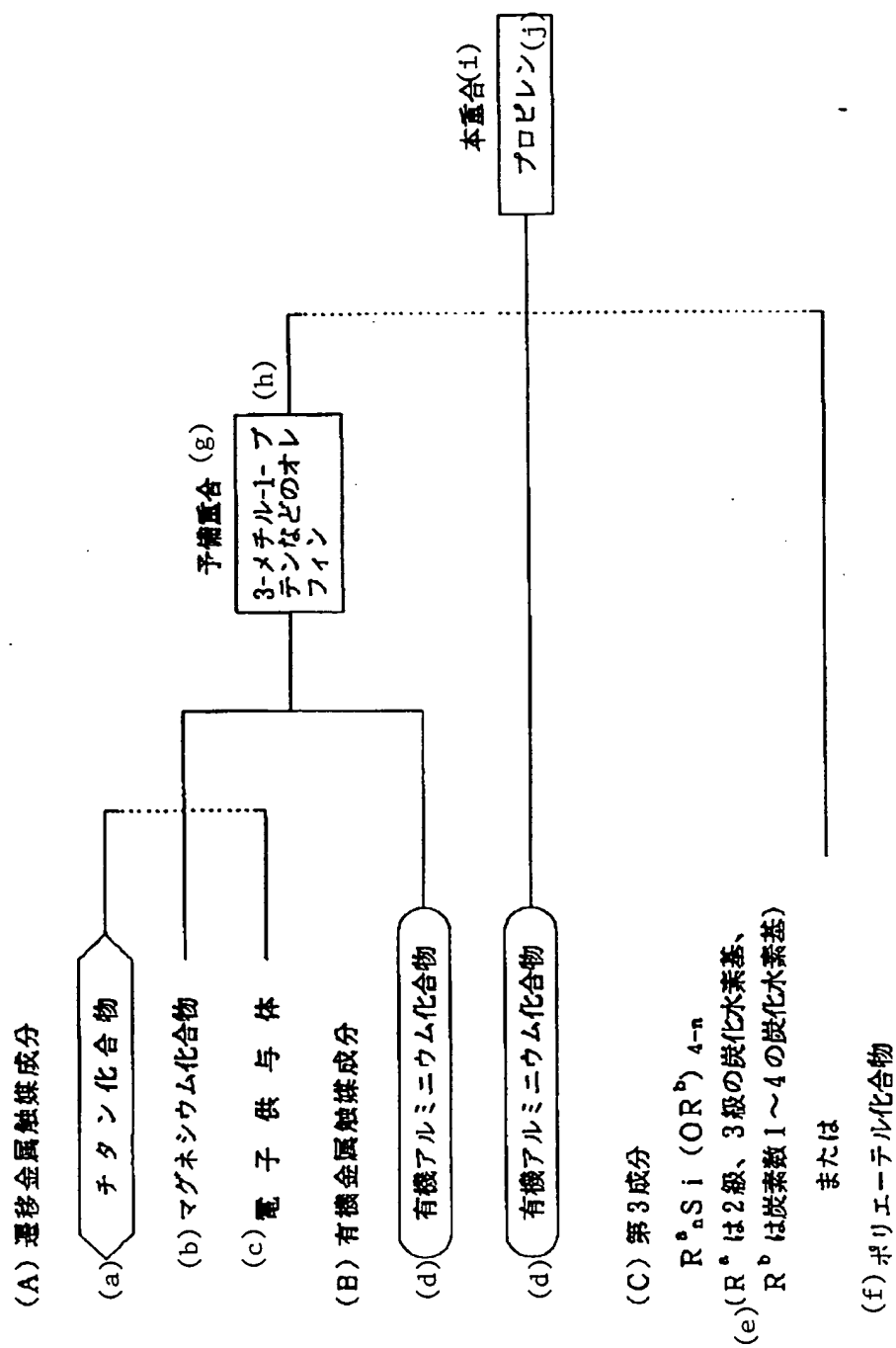
【図1】本発明に係るプロピレン重合体の製造に使用されるオレフィン重合触媒の調製工程を示す説明図である。

【図2】本発明に係るプロピレン重合体の製造に使用されるオレフィン重合触媒の調製工程を示す説明図である。

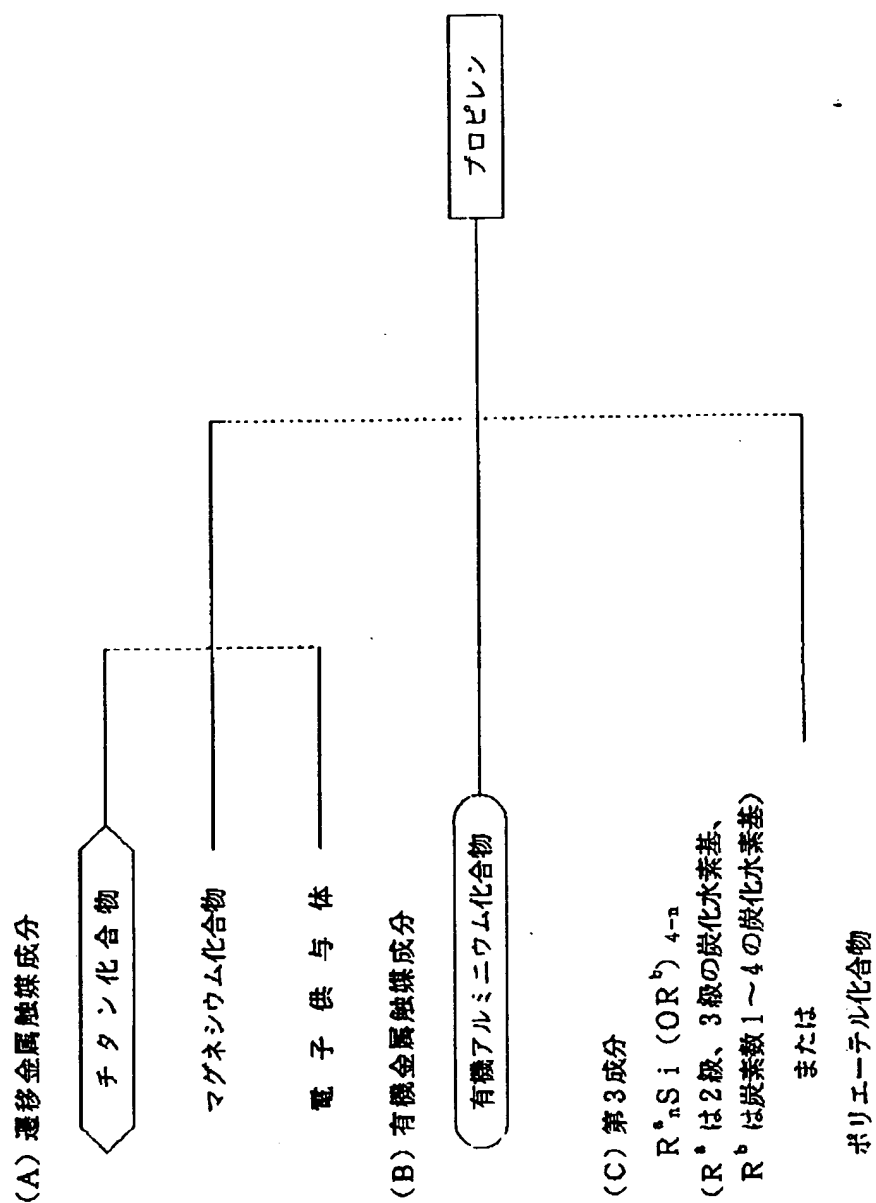
【図1】 [Figure 1]



【図2】 [Figure 2]



【図1】



【図2】

